



Universitat Autònoma de Barcelona

FACULTAT DE CIÈNCIES

Secció de Ciències Ambientals

**Determinació de la deposició atmosfèrica de
metalls pesants a les Muntanyes de Prades
(Tarragona) a partir dels bioindicadors
Xanthoria parietina i *Hypnum cupressiforme***



Memòria del Projecte de Fi de Carrera de Ciències Ambientals

Presentada per: Ander Achotegui i Castells

Dirigida per: Àngela Ribas i Artola

Bellaterra, a 4 de febrer de 2009

AGRAÏMENTS

Voldria dedicar aquest treball a tota la gent que l'ha fet possible:

A la doctora Àngela Ribas, per haver rebut amb il·lusió la proposta d'estudi que li vaig plantejar, i acceptar ser la meva directora de projecte. Al doctor Josep Peñuelas per deixar-se convèncer per l'Àngela que aquest treball valia la pena, facilitar la nostra tasca, així com agrair-li el seu assessorament expert. Vull mostrar el meu més profund agraïment al doctor Jordi Sardans, que va compartir amb molta paciència el seu coneixement erudit totes les vegades que ho vaig necessitar, actuant en moltes ocasions de co-tutor altruista del projecte, a la Teresa, que va ajudar-me per amor a l'art en tot el procediment de laboratori i en general a tota la gent del CREAF (Lucía , Maria, Núria, i als doctors Josep Alcañiz, Anselm Rodrigo, Joan Lluís i Jordi Martínez) que em van prestar la seva ajuda de bon grat més d'una vegada.

Aquest treball hauria estat impossible de dur a terme sense l'ajuda incondicional de la meva mare, que em va acompanyar en pràcticament tot el laboriós procediment de mostreig, bona part del treball monòton de laboratori i va revisar l'escrit final. Gràcies, mare: estic molt orgullós d'haver heretat de tu, per poc que sigui, la capacitat de fascinació i la recerca de l'honestetat a la vida.

També agrair la col·laboració del meu pare, que em va ajudar sempre que va ser necessari i des del principi va mostrar molt interès en el meu projecte. Gracias Aita!

A en Marc, que va aparèixer en el moment just i va treballar de incansablement amb mi durant tota la nit per poder acabar les analítiques a temps. Te'n dec una i de ben grossa!

A tota la gent que, amb petits gestos, i molts d'ells sense conèixer-me de res, m'ha ofert el seu suport i ajuda: En Gerard i la Núria, del refugi de Cogullons, els treballadors de l'Alberg Jaume I d'Esplugues de Francolí, la gent del GEPEC, l'Antoni Padró del SCT de la UB.

Evidentment, aquest treball està dedicat a tota la meva família i els meus amics (els de la Garriga, els de Casp, de la UdG i la UAB, companys de pis, èter i els inclassificables)

A tots, moltes gràcies!!

Ander Achotegui

La Garriga, 25 de gener de 2009

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ	5
1.1. Problemàtica de la contaminació atmosfèrica	5
1.2. Contaminació atmosfèrica per metalls pesants	7
1.2.1. Característiques generals dels metalls pesants	7
1.2.2. Descripció de les característiques dels metalls pesants analitzats	8
1.3. Els bioindicadors	20
1.3.1. Breu definició dels bioindicadors	20
1.3.2. Usos, avantatges i inconvenients dels bioindicadors	21
1.3.3. Les molses i els líquens en la determinació de la deposició atmosfèrica per metalls pesants	22
2. OBJECTIUS	27
3. MATERIALS I MÈTODES	28
3.1. Àrea d'estudi	28
3.2. Disseny de l'estudi	31
3.3. Mostreig	34
3.4. Tractament de les mostres i anàlisi química	38
3.5. Tractament i anàlisi de dades	39
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	43
4.1. Determinació de la deposició atmosfèrica de metalls pesants	43
4.2. Relacions entre metalls pesants	45
4.3. Patrons de distribució espacial	46
4.3.1. Relació entre les concentracions i la distància als focus de contaminació	46
4.3.2. Caracterització dels patrons de distribució espacial de la contaminació per metalls pesants	47
4.3.2.1. Alumini	47
4.3.2.2. Titani	50
4.3.2.3. Vanadi	52
4.3.2.4. Crom	54
4.3.2.5. Cobalt	57
4.3.2.6. Níquel	59

4.3.2.7. Coure	62
4.3.2.8. Zinc	64
4.3.2.9. Arsènic	67
4.3.2.10. Cadmi	69
4.3.2.11. Antimoni	72
4.3.2.12. Plom	74
4.3.3. Relacions entre la riquesa d'espècies líquèniques i la contaminació atmosfèrica	79
4.4. Valoració dels mètodes de bioindicació emprats	80
5. CONCLUSIONS	82
6. PROPOSTES DE MILLORA	84
7. CRONOGRAMA	86
8. PRESSUPOST	87
9. BIBLIOGRAFIA	88
10. ANNEXES	93

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Problemàtica de la contaminació atmosfèrica¹

La contaminació atmosfèrica és un fenomen originat per un excés de presència de substàncies perilloses per a la vida en suspensió en l'aire. D'entre aquestes substàncies destaquen les partícules en suspensió (PM), l'ozó troposfèric (O₃), SO₂, NO₂, CO₂, CO, metalls pesants i compostos orgànics volàtils (COV). (Taula 1).

Aquestes substàncies són emeses principalment per l'activitat humana, en especial produïdes pel transport i la indústria. Una vegada són emesos a l'atmosfera, els contaminants hi romanen durant un cert temps, conegut com a temps de residència. Aquest temps de permanència a l'atmosfera està relacionat amb la seva reactivitat química, amb el rentat de l'atmosfera que efectua la pluja i amb la capacitat del medi per dispersar-los.

PRINCIPALS CONTAMINANTS ATMOSFÈRICS			
Contaminant	Formació	Estat físic	Fonts
Partícules en suspensió (PM ₁₀ i PM _{2,5})	Primària i secundària	Sòlids i líquids	Vehicles, incineradores, indústria, tabac
SO ₂	Primària	Gas	Processos industrials, vehicles
NO ₂	Primària	Gas	Vehicles, calefaccions i cuines (fuels)
CO, CO ₂	Primària	Gas	Fums vehicles, tabac, combustions
Compostos orgànics volàtils	Primària i secundària	Gas	Vehicles, indústria, tabac
Ozó (O ₃)	Secundària	Gas	Fotooxidació de NO _x i COV + llum solar
Metalls (Pb)	Primària	Sòlid (partícula fina)	Vehicles

Taula 1. Taula amb els principals contaminants atmosfèrics, indicant el contaminant, el procés que segueix la formació del contaminant (si surt ja en forma de contaminat de la font o bé l'acció del medi el transforma), l'estat físic més habitual a temperatura ambient i les fonts d'emissió antropogèniques¹

L'exposició a concentracions elevades d'aquestes substàncies pot tenir efectes nocius sobre l'aparell respiratori, el sistema immunològic, la reproducció, etc. També pot tenir efectes carcinògens i, fins i tot, pot provocar la mort:

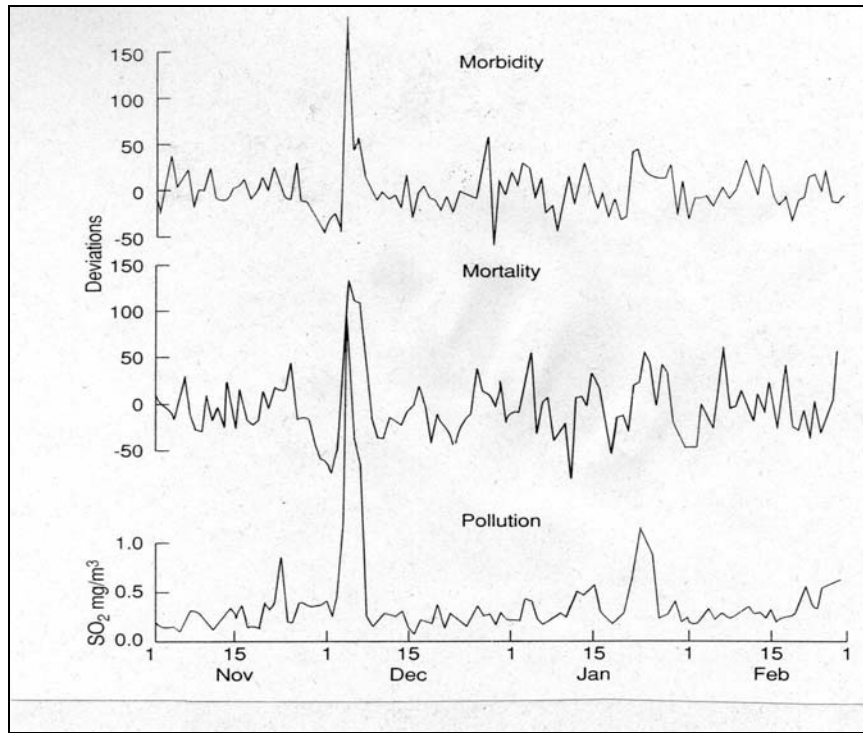


Figura 1. Gràfic on s'aprecia la correlació existent entre els pics de contaminació i la mortalitat i morbiditat en persones al Regne Unit l'any 1973¹.

Però potser el principal problema no són les exposicions agudes (més aïllades i menys habituals) sinó l'exposició crònica a concentracions més baixes, fet que es molt més freqüent.

Fins a principis dels anys 90 l'exposició crònica a nivells baixos s'havia considerat relativament innòcua, però un seguit d'estudis, a partir de llavors, han demostrat que aquestes exposicions continuades són també molt perilloses i perjudicials per als éssers vius en general

1.2. Contaminació atmosfèrica per metalls pesants

1.2.1. Característiques generals dels metalls pesants

Reben el nom de metalls uns 70 elements de la taula periòdica, sòlids a temperatura ordinària (exceptuant el mercuri). Tots aquests elements tenen en comú unes característiques determinades, anomenades “característiques metàl·liques”, que representen un conjunt de propietats, com la brillantor, la conductivitat elèctrica i calòrica i punts de fusió i ebullició elevats, entre d'altres.

Sobre l'escorça terrestre, el metall més abundant és l'alumini, seguit del ferro, el calci, el sodi, el potassi i el magnesi; la resta s'hi troben en proporcions mínimes.

Per bé que els metalls són potser els agents tòxics coneguts des de més antic, el seu estudi no ha perdut interès i, en els últims anys, s'han incrementat els coneixements relacionats amb els potencials efectes tòxics i els mecanismes d'acció dels ions metàl·lics i els compostos inorgànics i organometàl·lics, que constitueixen part dels productes i subproductes de les nostres tecnologies^{2,3}.

En les últimes dècades, el progrés en el camp dels elements traça i els seus compostos, unit a l'avanç de les tècniques instrumentals per a la seva determinació, ha implicat una importància creixent de l'estudi d'aquets compostos i de la seva rellevància biològica i clínica⁴. El paper dels elements traça en relació al seu potencial carcinogen és un tema controvertit, distingint-se quatre metalls (As, Cd, Cr i Ni) com a agents implicats en la carcinogènesi humana en base a investigacions epidemiològiques, i nou metalls més implicats en la inducció de càncer en animals d'investigació^{5,6,7}.

Els metalls pesants poden actuar com a potents tòxics però, d'altra banda, juguen un paper fonamental en les funcions fisiològiques dels éssers vius, de manera que es poden classificar com a essencials, no essencials i tòxics⁸.

Els criteris emprats per considerar un element com a essencial són els següents:⁹

- a) La seva absència causa retards en el creixement, alteracions en la reproducció o disminució de l'esperança de vida.
- b) Posseeix funció o funcions bioquímiques específiques.
- c) El seu dèficit origina l'aparició d'una patologia pròpia.
- d) Millora dels símptomes amb la seva administració o reaparició dels símptomes en retirar l'aport.
- e) Demostració del seu efecte en un mínim de tres espècies animals

Alguns d'aquests metalls són imprescindibles per al manteniment dels sistemes bioquímics en els éssers vius: són els anomenats oligoelements. En aquest grup s'inclourien metalls com el manganès (Mn), el crom (Cr), el zinc (Zn) i el coure (Cu). Tot i així, és evident que quan se sobrepassen determinades concentracions, es posa de manifest la seva toxicitat^{10,11}.

Altres, encara que no estan inclosos en aquest grup, en estar àmpliament distribuïts per l'escorça terrestre, es troben presents en els éssers vius, com és el cas del plom (Pb), níquel (Ni), vanadi (V), cadmi (Cd), i mercuri (Hg), que no posseeixen cap efecte biològic beneficiós i són tòxics per a les persones^{12,13,14} i la majoria dels éssers vius. Tot i que els metalls pesants es troben en la naturalesa, l'activitat humana, i concretament els processos industrials, són la major font de contaminació deguda a ells. En l'actualitat pren importància la procedència deguda a la incineració d'escombraries^{15,16,17}.

1.2.2. Descripció de les característiques dels metalls pesants analitzats^{18,19}

A continuació es fa un breu resum de les característiques dels metalls pesants analitzats en aquest estudi. Per a cada metall es fa una petita descripció general, s'avaluen les fonts d'emissió (naturals i antropogèniques), el comportament ambiental i el transport i els efectes que té el metall en qüestió sobre l'esser humà i el medi ambient en general.

ALUMINI:

Descripció: L'alumini és un element químic, de símbol Al, que es classifica com a metall no ferros. El metall s'extreu del mineral de bauxita i és caracteritzat per la seva baixa densitat i resistència a la corrosió. Aquesta combinació de propietats fa que sigui molt valorat en enginyeria mecànica. Cal destacar, també, que és un material que es recicla molt fàcilment i a baix cost.

Fonts:

- Naturals: és el tercer element més comú sobre l'escorça terrestre, ja que és present en la majoria de roques. Aquesta abundància fa que també sigui comú trobar-lo en plantes i animals. En estat natural es troba en molts silicats, com feldspats, plagiòclasis i miques. L'alumini natural es troba en els sòls formant part de l'estructura química dels aluminosilicats presents en molts minerals i roques.

- Antropogèniques: les fonderies que tracten aquest metall poden emetre partícules a l'ambient.

Comportament ambiental i transport: els compostos d'alumini són molt estables i, per tant, difícilment solubles en el medi ambient. Però l'acció combinada d'agents atmosfèrics promou canvis físics i químics que susciten la ruptura de les roques superficials, generant òxids i hidròxids d'alumini, més solubles. La pols despresada pels minerals i materials rocosos és la font més gran de partícules portadores d'Al a l'atmosfera. És important destacar el procés que es dona amb la pluja àcida (o qualsevol altre factor que impliqui un descens del pH del medi) ja que llavors aquest metall esdevé més soluble i n'augmenta significativament la quantitat biodisponible en els sòls.

Efectes²⁰:

- Ésser humà: l'alumini és un material que durant molts anys ha estat considerat innocu per als éssers humans. Degut a aquesta suposició, s'han fabricat de manera massiva utensilis d'alumini per cuinar, envasar i embolicar aliments. El seu impacte sobre els sistemes biològics ha estat objecte de molta controvèrsia en les dècades passades. Darreres investigacions han demostrat que pot tenir efectes adversos per als homes.
- Ecosistema: degut a l'abundància natural d'Al i al seu ús creixent en la indústria i la vida moderna, és molt difícil no trobar traces d'alumini en les cèl·lules dels éssers vius. Com que fins ara no s'ha demostrat cap rol fisiològic per a aquest metall, la seva presència en els organismes s'ha de considerar que constitueix un risc de toxicitat. La biodisponibilitat del metall i, en conseqüència la seva toxicitat, depenen en gran mesura del pH del medi i de la capacitat d'altres lligands per a interferir en l'esfera hidratada del ió metàl·lic. Pot afectar de manera significativa a les plantes i als animals aquàtics. S'ha documentat la mort de diverses espècies quan hi ha altes concentracions d'alumini a l'aigua.

TITANI:

Descripció: el titani, de símbol Ti, és un metall de transició de color gris plata, molt apreciat per presentar propietats mecàniques similars a l'acer, però essent molt més lleuger. És usat per a aplicacions que necessiten una resistència extrema al fred i la calor i a l'atac de molts àcids. Una altra aplicació molt important del titani és la fabricació de pròtesis, ja que es tracta d'un metall biocompatible (els teixits de

l'organisme toleren la seva presència). El problema és que la seva fabricació és molt més costosa que la de l'acer i això limita el seu ús industrial.

Fonts:

- Naturals: és considerat com un dels metalls més presents a l'escorça terrestre. Es troba a la majoria de roques ígnies. A la natura no es troba en estat pur sinó combinat amb òxids o en l'escòria de metalls com el ferro i les cendres d'animals i plantes.
- Antropogèniques: No s'ha trobat informació sobre fonts antropogèniques emissores de titani.

Comportament en el medi i transport: El titani pur no és soluble en aigua, només en àcids concentrats.

Efectes²¹:

- Ésser humà: el titani no juga cap rol biològic per a l'ésser humà. Es calcula que la ingesta diària normal d'una persona és d'uns 0,8 mg., però la gran majoria d'aquest metall no és absorbit i s'excreta. Cal destacar però, que té tendència a bioacumular-se en els teixits que contenen silici. L'exposició a molt altes concentracions per via inhalada pot causar tos, dolor i tibantor al pit i pot causar irritació als ulls i la pell si hi entra en contacte.
- Ecosistema: A les plantes es poden trobar concentracions de titani que normalment oscil·len entre 1 i 2 ppm. Se suposa que aquest metall estimula la producció de carbohidrats a partir d'un mecanisme encara desconegut. Rates exposades a diòxid de titani per via inhalada van desenvolupar petites àrees fosques als pulmons, entre altres petits canvis. El titani presenta més toxicitat quan es combina amb Cl per formar $TiCl_2$, $TiCl_3$ i $TiCl_4$, que són compostos corrosius. La toxicitat es considera baixa. Però en forma de pols, té la propietat de provocar foc i/o explosions.

VANADI:

Descripció: és un metall de transició, de símbol químic V, blanc grisós, tou i dúctil, relativament poc abundant. Presenta varis estats d'oxidació. El seu ús més important és la fabricació d'aliatges, però també s'usa en petites quantitats per a la fabricació de cautxú i plàstics. A la naturalesa no es troba mai en estat pur.

Fonts:

- Naturals: és un element natural present en unes 65 minerals i en petrolis i carbons.
- Antropogèniques: la combustió de petroli i gasolina sempre allibera vanadi, ja que aquest és present en aquestes substàncies de forma natural. Aquesta és la principal font antropogènica.

Comportament en el medi i transport: pot romandre durant molt temps en l'aire, l'aigua o el sòl, tot i que té més tendència a dipositar-se en els sediments que no pas a l'aigua, on no es dissol gaire bé. Se n'han trobat baixes concentracions en plantes, però és improbable que tingui tendència a acumular-se en els animals.

Efectes:

- Ésser humà: els efectes de la inhalació de vanadi són la irritació dels pulmons, tos, mal de coll i dolors al pit. Aquests efectes desapareixen poc temps després de l'exposició a l'aire contaminat. No es coneixen els efectes de la ingestió de vanadi en els éssers humans.
- Ecosistema: es tracta d'un element essencial per a alguns éssers vius. És present en els enzims d'algunes algues i es pot trobar en altes concentracions en alguns fongs i espècies de la família dels tunicats. D'altra banda, el vanadi causa la inhibició de certs enzims animals, la qual cosa té conseqüències neurològiques i els provoca desordres respiratoris i paràlisis. Pot malmetre el sistema reproductiu dels mascles d'algunes espècies animals i té efectes negatius sobre el fetege i els ronyons. En alguns casos, el vanadi pot causar alteracions en l'ADN, però no s'ha demostrat que provoqui càncer.

CROM:

Descripció: el crom, amb símbol químic Cr, és un metall de transició dur, fràgil i brillant. El podem trobar en varis estats d'oxidació els més comuns dels quals són el Cr (III) i el Cr (VI). El crom s'utilitza principalment en la metal·lúrgia, per aportar resistència a la corrosió i un acabat brillant. També és usat per a la fabricació de pintures o com a catalitzador per a processos de síntesi d'alguns composts químics, com l'amoníac.

Fonts:

- Naturals: el crom és un element present de manera natural sobre l'escorça terrestre, sobretot en forma de cromita (FeCr_2O_4).
- Antropogèniques: hi ha un nombre considerable d'empreses que emeten crom a l'atmosfera, tals com vidrieres, refineries, foneries i altres tipus d'empreses de manufactura i construcció.

Comportament en el medi i transport: es troba de manera natural a les roques, les plantes, els animals i el sòl, i té tendència a dipositar-se en el sòl i l'aigua, més que no pas a mantenir-se en l'aire. Té la capacitat de passar d'un estat d'oxidació a l'altre amb facilitat en funció de les condicions ambientals presents.

Efectes:

- Ésser humà: el crom (III) és considerat un element essencial, ja que ajuda el cos a utilitzar sucres, proteïnes i greixos. Els problemes de toxicitat són propis del crom (VI), que s'ha classificat com a compost carcinogen i pot arribar a ésser mortal. En dosis baixes, s'han detectat problemes d'irritació de pell, mucoses i ulls.
- Ecosistema: tot i que el crom (III) i el crom metàl·lic no es consideren compostos perjudicials per a la vida, el crom (VI) és més tòxic²². Altes concentracions de crom en aigua poden tenir efectes negatius per a la salut d'algunes espècies de peixos. En animals pot causar problemes respiratoris.

ARSÈNIC:

Descripció: l'arsènic és un element químic, de símbol As, que pertany al grup dels metal·loides (presenta característiques pròpies de metalls i altres, de no-metalls). Només se'n coneix un isòtop natural, el 75 As. Es tracta d'una espècie que podem trobar tant en formes inorgàniques com orgàniques i que posseeix una gran reactivitat química. És emprat com a conservant per a la fusta, com a element per a la fabricació de semiconductors i també com a agent herbicida i pesticida.

Fonts:

- Naturals: tot i no ser un element gaire abundant, l'arsènic es troba àmpliament distribuït per l'escorça terrestre, i es pot trobar de manera natural en minerals i

roques. Cal remarcar que existeixen zones que en tenen una concentració natural més elevada que altres.

- Antropogèniques: les emissions humanes principals provenen de la indústria metal·lúrgica, on s'empren per a la formació d'aliatges, i de la indústria química, on s'usa per al tractament de fusta i la fabricació de plaguicides i herbicides (generalment a partir dels compostos orgànics) que s'empren en els cultius de cotó i en els camps de fruiters). El compost més utilitzat a nivell industrial és el triòxid d'arsènic, que s'usa per a la fabricació d'altres compostos d'arsènic.

Comportament en el medi i transport: l'arsènic es troba de manera natural en minerals i roques, motiu pel qual pot entrar en l'aire a través de la pols i el vent. En el medi natural, l'arsènic es combina amb oxigen, clor i sofre, donant lloc als seus compostos inorgànics més comuns. Les formes orgàniques es creen un cop el compost és dins dels animals i plantes, fruit de la combinació amb hidrogen i carboni. Els éssers vius (especialment peixos) poden acumular arsènic tot i que ho acostumen a fer en una forma orgànica molt menys perjudicial, anomenada arsenobetaïna.

Efectes

- Éssers humans: l'arsènic inorgànic és un compost amb una toxicitat molt elevada. S'absorbeix per totes les vies, inclosa la dèrmica, i segons les concentracions, la via i el temps d'exposició els efectes canvien: des de marejos, vòmits, irritació de la pell i els pulmons (exposició a dosis baixes), fins a provocar càncer o la mort (exposició a dosis elevades). La toxicitat i efectes de l'arsènic orgànic són força desconegudes, tot i que es creu que són menys perilloses.
- Ecosistema: l'arsènic és un contaminant molt perillós, ja que inhibeix enzims metabòlics essencials per a la vida (interromp el cicle de la respiració cel·lular) i és molt tòxic i carcinogen per als mamífers. Per a les plantes és moderadament tòxic. De la mateixa manera que per als éssers humans, es considera que la forma més tòxica d'arsènic és la inorgànica²².

COURE:

Descripció: el coure, de símbol Cu, és un metall de transició brillant i de color vermellós. És un gran conductor de l'electricitat i s'usa per formar aliatges, tot tipus de material elèctric, canonades i làmines de metall.

Fonts:

- Naturals: hi ha un nombre important de minerals que tenen coure. Altres fonts naturals poden ser les erupcions volcàniques, vegetals en descomposició i incendis forestals.
- Antropogèniques: la indústria minera, les activitats agrícoles (per controlar malalties i plagues de les plantes) i la combustió de fuels.

Comportament en el medi i transport: L'erosió del vent sobre les roques és una via d'entrada de coure al medi. El coure té tendència a adherir-se a les partícules de matèria orgànica, l'argila, la sorra i la terra. La degradació dels compostos de coure pot alliberar coure a l'aire o a l'aigua, tot i que aquest procés no s'acostuma a donar en condicions naturals.

Efectes:

- Éssers humans: el coure és un element essencial per a l'organisme, i només es detecten efectes quan les quantitats ingerides o inhalades són altes. En aquest cas, provoquen vòmits i diarrea o irritació del coll i les fosses nasals. No es pot assegurar que el coure produeixi càncer en humans.
- Ecosistema: el coure és un micronutrient essencial per a tots els organismes, ja que és un constituent de nombrosos metal·loenzims i té un rol important en el transport biològic d'electrons. A concentracions altes causa estrès oxidatiu i és moderadament tòxic per a les plantes i els mamífers²², però és molt tòxic per a algues, bacteris, fongs i invertebrats. Sortosament, es complexa amb facilitat a través de dissolvents orgànics, fet que redueix sensiblement la seva biodisponibilitat.

ZINC:

Descripció: el zinc és un metall brillant, de color blanc blavós. Té molts usos industrials, com la fabricació de revestiments per prevenir la corrosió, pintures, cautxú, ungüents i per fer aliatges.

Fonts:

- Naturals: en ser un dels elements més presents sobre l'escorça terrestre, el podem trobar pràcticament a tot arreu, contingut en diversos minerals i roques.
- Antropogèniques: la major part prové d'activitats humanes tals com la mineria, la producció d'acer, la combustió de petroli i la incineració d'escombraries.

Comportament en el medi i transport: el zinc s'adhereix al sòl, als sediments i a les partícules de pols que hi ha a l'aire, tot i que torna a precipitar quan plou o neva. La major part del zinc roman adherida a les partícules del sòl, però en funció del tipus de sòl certs compostos de zinc poden mobilitzar-se a les aigües subterrànies, rius i llacs.

Efectes:

- Ésser humà: el zinc és un micronutrient essencial en tots els organismes, com a constituent de molts metal·loenzims i altres proteïnes. La manca d'aquest element pot ocasionar problemes, però dosis massa altes també són perjudicials, especialment quan està formant òxids o sulfats.
- Ecosistema: és un dels metalls menys perjudicials, però pot interrompre l'activitat biològica en els sòls, amb influències negatives sobre microorganismes i cucs de terra. Un excés de zinc al sòl també pot tenir efectes negatius sobre les plantes, ja que no poden controlar l'absorció d'aquest element. Hi ha poques espècies de plantes capaces de sobreviure en sòls amb alts continguts de zinc.

PLOM:

Descripció: el plom és un metall pesant de color blavós, molt dens i tou. Té múltiples usos, com la fabricació de bateries, munició, productes de metall com soldadures i canonades i la fabricació de plaques per a la protecció contra la radiació.

Fonts:

- Naturals: el plom és un constituent important en més de 200 minerals, tot i que la seva presència en l'escorça terrestre és reduïda (1,6g/100kg sòl). Petites quantitats de plom entren al medi mitjançant processos com l'erosió de roques, l'activitat ígnia o processos radioactius.
- Antropogèniques: les emissions de plom causades per l'ésser humà s'estima que són entre un i dos ordres de magnitud més importants que les naturals. Durant molt temps, la principal font antropogènica de plom van ser les emissions dels vehicles, ja que la gasolina contenia plom (actuant com a retardant de flama). Altres fonts importants són les fonderies de recuperació de plom, les fàbriques de ceràmica, la combustió de fuels fòssils, la fabricació de vidre i paper.

Comportament en el medi i transport: l'activitat antropogènica probablement ha alterat la disponibilitat i distribució ambiental del plom més que la de cap altre element tòxic²³. D'altra banda, hi ha zones on les concentracions de plom són elevades naturalment degut a l'alta mineralització del sòl. El plom té tendència a dipositar-se en el sòl i els sediments degut a les fortes capacitats de crear enllaços amb metalls que tenen els components del sòl. En l'aire, pot arribar a desplaçar-se llargues distàncies, en funció de la concentració, la mida de les partícules, el temps, el vent i l'associació amb partícules de pols. La deposició seca i la humida es creu que tenen una importància similar a l'hora de fer precipitar aquest metall.

Efectes:

- Éssers humans: el plom pot afectar gairebé tots els òrgans i sistemes del cos humà, dels quals el sistema nerviós és hi és el més sensible. En funció del grau d'exposició (de menys a més) els efectes poden ser: debilitat en articulacions, augment de la pressió sanguínia, deteriorament del sistema nerviós, greus danys en el sistema nerviós i els ronyons i mort.
- Ecosistema: tots els efectes coneguts del plom sobre els sistemes biològics són perjudicials. D'altra banda, les concentracions de plom en molts organismes vius (inclosos els vertebrats) es poden estar acostant als llindars de tolerància als efectes nocius d'aquest metall.

L'absorció de plom per part de plantes és limitat i generalment baix, degut a la baixa disponibilitat en el sòl i els sediments. La seva toxicitat és reduïda per als sistemes d'emmagatzemament i translocació limitada en la majoria de vegetals.

Els perdigons de caça han causat molts problemes a les comunitats d'aus degut a la ingesta d'aquests residus, que contenen nivells elevats de plom.

CADMI:

Descripció: és un metall pesant, de color blanc blavós, poc abundant a la superfície terrestre, tot i que té una distribució àmplia. Té molts usos degut a la seva resistència a la corrosió i s'empra principalment per a la fabricació de piles i bateries.

Fonts:

- Naturals: el cadmi és present a un gran nombre de minerals i roques, en molt baixes quantitats.
- Antropogèniques: Activitat minera, combustió de carbó i crema de deixalles.

Comportament en el medi i transport: el cadmi és un element que, en el medi natural, s'acostuma a trobar barrejat amb oxigen, sofre o clor i amb altres metalls com el zinc, el plom o el coure. Les partícules de cadmi poden viatjar llargues distàncies a través de l'aire, però un cop es dipositen tenen una forta tendència a romandre al sòl, si bé també hi ha formes que es poden dissoldre a l'aigua. Plantes, peixos i altres animals incorporen el cadmi de l'ambient.

Efectes:

- Ésser humà: es tracta d'un element molt tòxic, que no fa cap funció en l'organisme humà. L'exposició prové generalment de la ingesta (majoritàriament per aliments cultivats en sòls contaminats) i de la inhalació (tabac). Té efectes greus sobre els pulmons, el cor, els ronyons, l'estómac i els ossos. Està classificat com un producte carcinogen.
- Ecosistema²³: el cadmi és un element que presenta importants similituds amb el zinc (micronutrient) i pot suplantar el zinc en molts sistemes biològics, essent molt més difícil "d'arrancar" que aquest últim. Té una toxicitat mitjana i directa per a tots els organismes però és un tòxic acumulatiu²². S'acumula en els microorganismes i els teixits de plantes i animals i, tot i que normalment no sembla biomagnificar-se, s'han detectat casos de biomagnificació de fins a 4000 vegades en mol·luscs. S'han documentat efectes adversos a concentracions baixes de cadmi en el cas d'animals de vida aquàtica, però els efectes depenen molt de l'espècie, la mida o edat de l'individu, el pH i la duresa i acidesa de l'aigua.

Per als mamífers i als ocells, el cadmi és un metall perillós, ja que la taxa d'excreció d'aquest metall és molt baixa, i tendeix a acumular-se en òrgans com el ronyó i el fetge, provocant efectes greus quan se superen les concentracions de 200 ppm. Els danys sembla ser que són més acusats en els ocells joves, que no necessiten concentracions tant altes per patir disfuncions.

ANTIMONI

Descripció: l'antimoni és un element sòlid cristal·lí semi-metàl·lic (similar d'aspecte i propietats físiques als metalls, però amb un comportament químic diferent) que té quatre formes al·lotròpiques, sent de color blanc blavós la seva forma més estable. És utilitzat per a la fabricació d'aliatges metàl·lics i alguns dels seus compostos s'utilitza per augmentar la resistència al foc dels materials.

Fonts:

- Naturals: és un element present a l'escorça terrestre, en petites quantitats de determinats minerals i roques.
- Antropogèniques: les plantes industrials que processen aquest metall, així com instal·lacions on es cremi carbó i escombraries són fonts d'emissió d'antimoni.

Comportament en el medi i transport: l'antimoni és capaç d'adherir-se a partícules, podent-se arribar a mantenir en l'aire durant molts dies. Un cop es diposita, s'adhereix a les partícules que contenen ferro, alumini i manganès.

Efectes:

- Ésser humà: respirar alts nivells d'antimoni durant un temps perllongat pot irritar els ulls i els pulmons, causar trastorns al cor i els pulmons i provocar diarrees, úlceres estomacals i vòmits. Dels efectes de la ingesta només se sap que provoca vòmits en humans i que els animals exposats han sofert alteracions en la sang i lesions al fetge. Cal dir també que l'antimoni, en petites dosis, és usat per tractar persones infectades per paràsits.
- Ecosistema: en proves de laboratori amb rates i conills s'ha observat que nivells relativament alts d'antimoni poden provocar danys pulmonars, cardíacs, hepàtics i renals i que pot ocasionar, també, la mort. L'exposició perllongada provoca irritació ocular, pèrdua de pèl, danys pulmonars i pèrdua de fertilitat, provocant també problemes cardíacs en gossos.

COBALT:

Descripció: metall dur i de color blanc blavós. S'utilitza per fer aliatges i per donar color a vidres, ceràmiques i porcellana. Hi ha dos isòtops del cobalt, el ^{57}Co i el ^{60}Co , que són radioactius i tenen diversos usos comercials i mèdics.

Fonts:

- Naturals: el cobalt es troba en diversos minerals i roques, sobretot ígnies. Tot i ser poc abundant, està distribuït de manera bastant homogènia en el món.
- Antropogèniques: la combustió de carbó o petroli, la mineria i processos associats i l'ús de composts químics amb aquest element allibera petites quantitats de cobalt a l'atmosfera i al medi.

Comportament en el medi i transport: el cobalt pot entrar en l'aire i l'aigua a través del vent, la pols i l'escorrentia, quan l'aigua corre a través de roques i sòl que continguin aquest metall. El cobalt té tendència a associar-se amb partícules, tant a l'aire (precipitació en pocs dies) com a l'aigua i el terra. Alguns compostos de cobalt es poden dissoldre a l'aigua.

Efectes:

- Ésser humà: el cobalt forma part de la vitamina B12 i és, per tant, un element essencial en petites quantitats. L'exposició a nivells alts d'aquest metall pot provocar dermatitis, així com danys als pulmons i al cor. En animals exposats també s'han manifestat problemes al fetsge. És molt infreqüent que hi hagi persones exposades al cobalt radioactiu, sinó és que treballen en radioteràpia o centrals nuclears
- Ecosistema: No s'ha trobat informació sobre els efectes del cobalt sobre els éssers vius.

NÍQUEL:

Descripció: element metàl·lic que pertany al VIII grup de la taula periòdica. És de color blanc grisenc i és dur i mal·leable. Té una gran quantitat d'usos, entre els quals destaquen els aliatges de metalls amb què es fabriquen monedes, joies o acer inoxidable. També s'usa per a fer bateries, ceràmica i niquelats.

Fonts:

- Naturals: el níquel és un element natural molt abundant, que es troba en tots els sòls i també és alliberat per les emissions volcàniques. També es troba en meteorits i al fons del mar.
- Antropogèniques: el níquel és alliberat a l'atmosfera per empreses que manufacturen o usen níquel i els seus aliatges i composts. Altres fonts importants són les plantes que cremen petroli i carbó o les incineradores d'escombreries.

Comportament en el medi i transport: en l'aire, el níquel s'adhereix a petites partícules de pols. No sembla tenir tendència a acumular-se en els animals i les plantes.

Efectes:

- Ésser humà: els efectes principals són les reaccions al·lèrgiques, ja que hi ha un 10-15% de la població que és sensible al níquel. El contacte amb la pell

ocasiona granellades, no sempre en l'àrea de contacte. En les persones sensibles, la seva inhalació pot ocasionar atacs d'asma. Alguns treballadors que estan exposats a altes concentracions de níquel en aire han patit bronquitis crònica i alteracions als pulmons. La IARC (International Agency for Research on Cancer) ha determinat que alguns compostos de níquel són carcinògens per als éssers humans i que el níquel metàl·lic és possiblement carcinogen.

- Ecosistema: altes concentracions de níquel en sòls sorrencs poden afectar a les plantes que hi viuen i poden disminuir la taxa normal de creixement de les algues i els microorganismes en els seus medis. En els animals, tot i que en petites quantitats és un element essencial, pot causar càncer en determinats òrgans. No es té constància que el níquel s'acumuli en els organismes, fet que impedeix la seva biomagnificació en la cadena alimentària.

1.3. Els bioindicadors

1.3.1. Breu definició dels bioindicadors²⁴

Els bioindicadors són aquells organismes que presenten reaccions identificables amb els diferents graus de concentració de contaminants. Quan, a més, es pot establir una relació quantitativa entre els danys observats i el grau de desviació de les condicions normals, estem parlant d'un biomonitor: un instrument biològic de registre, control i seguiment. També podem parlar d'un bioacumulador, quan la concentració d'un contaminant en els teixits es pot relacionar amb les concentracions d'aquest agent en el medi.

Condicions bàsiques d'un bon organisme bioindicador:

- cicle de vida llarg
- distribució àmplia
- elevada tolerància ambiental
- escassa mobilitat
- biomassa suficient
- interaccions mínimes amb el substrat i
- homogeneïtat genètica.

Principals reaccions considerades en la bioindicació:

- símptomes visibles de dany (efectes nocius)
- variacions en la vitalitat (presència/absència i cobertura)
- variacions en la resposta funcional (taxa fotosintètica, fluorescència de les clorofil·les, contingut en pigments)
- alteracions en la composició florística de les comunitats i en l'estructura o funció dels ecosistemes.

1.3.2. Usos, avantatges i inconvenients dels bioindicadors²⁵

Els bioindicadors són usats per mesurar un ampli ventall de contaminants en diferents medis. A continuació s'exposen alguns exemples:

Els líquens i les molses s'utilitzen per mesurar la concentració atmosfèrica de SO_x i NO_x, així com de metalls pesants o partícules radioactives. La presència i/o absència de determinades espècies d'aquests organismes, o la riquesa i diversitat d'espècies trobada, és usada per elaborar índexs de puresa atmosfèrica.

La planta de tabac (*Nicotiana tabacum*) és utilitzada amb èxit des dels anys 60 per determinar concentracions d'ozó troposfèric i el gènere de plantes *Tradescantia* s'utilitza per detectar els efectes mutagènics dels contaminants atmosfèrics. El ray grass (*Lolium multiflorum italicum*) és emprat per detectar sofre i metalls pesants. *Brassica oleracea acephala* acumula compostos orgànics volàtils en les ceres de les seves fulles.

AVANTATGES I INCONVENIENTS:

La monitorització de la pol·lució atmosfèrica antropogènica és un problema molt complex degut a l'elevat nombre de substàncies potencialment perilloses, a la dificultat d'estimar els seus efectes sinèrgics, a la gran variació espacial i temporal de la pol·lució, als elevats costos dels instruments de mesura i a la baixa densitat de mostreig de les aproximacions purament instrumentals^{26,27}. És per aquest motiu que la pol·lució atmosfèrica s'estudia normalment en emplaçaments geogràfics petits i ben monitoritzats²⁸. El problema de la densitat de mostreig és particularment evident quan és necessari establir i mantenir sistemes per avaluar una regió sencera o per fer estudis retrospectius^{29,30}. En aquests casos, el biomonitoratge ha demostrat ser molt útil en la determinació d'elements traça de la pol·lució atmosfèrica³¹. Des que els biomonitors s'han estès, és possible obtenir una bona densitat de mostreig, localitzar zones d'alt risc i integrar la xarxa ambiental per valorar la pol·lució atmosfèrica^{32,26,33} i per desenvolupar pronòstics en relació amb la salut humana²⁸.

D'altra banda, els biomonitors recollits en el camp estan subjectes a variacions incontrolables que depenen de les variacions ambientals i que poden modificar la seva taxa de creixement, la forma i l'acumulació, entre altres variables^{34,35}. La comparabilitat dels resultats obtinguts entre diferents espècies de biomonitors és un altre problema³⁶.

1.3.3. Les molles (*Hypnum cupressiforme*) i els líquens (*Xanthoria parietina*) en la determinació de la deposició atmosfèrica de metalls pesants

LES MOLLES³⁷

Les molles pertanyen a la divisió dels briòfits, classe bryopsida (unes 15.000 espècies). Són plantes terrestres que abunden en llocs ombrívols i humits, ja que el seu cicle reproductor implica necessàriament una fase aquosa per tal de facilitar el pas dels espermatozous des de l'anteridi a l'arquegoni. Tot i que la major diversitat i exuberància es dona als tròpics, poden ser dominants en regions boreals i australs i en algunes comunitats de zones temperades com les torberes.

Tots els briòfits manifesten una alternança de dues generacions heteromorfes, on la dominant, a diferència de les plantes vasculars superiors, és el gametòfit haploide. Aquest gametòfit és un tal·lus que consta d'un eix erecte o reptant, anomenat caulidi, també fixat per rizoides amb escàs poder absorbent, i que presenta fil·lids.

A diferència de les plantes vasculars, les briòfites no tenen teixit conductor comparable al xilema o el floema. Algunes manquen per complet de cèl·lules conductores, absorbeixen aigua i nutrients directament per tota la seva superfície i la circulació es realitza per conducció externa capil·lar. En altres casos, tenen un senzill sistema conductor. En els briòfits, la gestió de l'aigua no es basa de forma general en l'aïllament exterior per mitjà d'una epidermis, com en les plantes superiors. Contràriament, però, tenen molts mecanismes directes i indirectes de retenció hídrica: algunes pleguen els fil·lids per evitar l'evaporació, es corben i retorcen en èpoques seques, presenten un àpex hialí que reflecteix la llum solar, es cobreixen les papil·les, etc.

Tot i que els briòfits es desenvolupen especialment en ambients on la humitat es manté relativament constant al llarg de l'any, les exigències de cada espècie en relació al pH del medi, a la il·luminació o a la temperatura poden ser molt variables: algunes es desenvolupen sobre roques completament descobertes i són capaces de tolerar llargs períodes de dessecació, mentre que d'altres estan adaptades a viure contínuament lligades al medi aquàtic. Algunes, per suportar els substrats secs i àrids, es desenvolupen efímerament durant una època determinada de l'any, romanent la majoria del temps desfavorable en forma d'espores.

Alguns briòfits són els primers colonitzadors de les roques i sòls nusos, sovint pobres en nutrients. Aquest fet es deu, en part, a la seva capacitat per assentar-se i disposar de recursos en ambients on les plantes superiors no poden desenvolupar les seves arrels. La facilitat que tenen per propagar-se vegetativament i obtenir propàguls, així com la capacitat d'obtenir els nutrients necessaris de l'aigua de la pluja o de la rosada, els fa molt apropiats per colonitzar hàbitats inhòspits per a d'altres vegetals.

Les molses com a bioindicadores de metalls pesants:

Entre les plantes, els briòfits són els bioindicadors i biomonitors més usats per determinar la pol·lució per elements traça^{38,39,40}. Degut a la seva manca de cutícula i epidermis, que facilita la penetració i l'absorció de fluctuacions transitòries d'espècies químiques en l'ambient, els briòfits es converteixen en útils monitors i indicadors⁴¹. La gran majoria de molses agafen els nutrients que necessiten de l'atmosfera, ja que no han desenvolupat un sistema d'arrels real ni un teixit per a la conducció d'aigua (molses ectohídriques). Els metalls pesants són, per tant, captats a través de la superfície de la planta, i es pot assumir que la concentració d'aquestes partícules es correlaciona estretament amb la seva deposició, podent-se obviar la influència de les partícules del sòl i les pèrdues de nutrients^{42,43}. Aquesta tècnica va ser inicialment desenvolupada per Rühling i Tyler a finals dels anys 60 i, des de llavors, ha estat perfeccionada i estandarditzada⁴⁴.

***Hypnum cupressiforme*:**

Hypnum cupressiforme pertany a la família Hypnaceae. És una espècie molt comuna arreu d'Europa i també als Països Catalans. La varietat cupressiforme és la més habitual. D'aspecte molt variable (polifilètica), mida mitjana, color verd, groc verdós o groc brunenc és irregularment ramificada o poc pinnada. Té fil·lids falciformes, d'ovats a oblongolanceolats, gradualment acumats, dentats a la meitat superior. És freqüent sobre roques, sòl i troncs (principalment a la base). Apareix des de les terres baixes fins a l'estatge alpi.

Aquesta espècie ha estat utilitzada com a bioindicador per a la determinació de metalls pesants en nombroses ocasions, ja sigui en combinació amb altres molses com *Scleropodium Purum*⁴⁵, *Pleurozium shreberi*⁴⁶ o bé en solitari⁴¹, i ha estat una de les espècies més utilitzades en els estudis duts a terme a la Península Ibèrica.

ELS LÍQUENS²⁴

Els líquens són fongs que estableixen una relació simbiòtica amb un o varis organismes fotosintètics (algues i/o cianobacteris), originant un cos vegetatiu estable, anomenat tal·lus, amb una fisiologia i una ecologia diferents a la que tenen els fongs i les algues de vida lliure.

El component fúngic (normalment, el dominant en la simbiosi) s'anomena micobiont. En un 98% dels casos és un ascomicot i en el 2% restant correspon a basidiomicots i deuteromicots. Aproximadament la meitat d'espècies de fongs ascomicots poden viure en forma líquènica .

El component fotosintètic, conegut com a fotobiont, prové d'uns 40 gèneres diferents d'algues i cianobacteris, capaços de viure en simbiosi líquènica, tot i que normalment pertany als gèneres *Trebouxia*, *Trentopholia* (algues verdes) i *Nostoc* (cianobacteris). Aquest darrer gènere té la capacitat de fixar nitrogen atmosfèric, un dels macronutrients fonamentals per a la vida. Així, alguns líquens s'associen amb dos fotobionts diferents, el majoritari en forma d'alga verda (encarregat principal de la fotosíntesi) i el cianobacteri (fixador de nitrogen), localitzat en els cefalodis del tal·lus.

Els fongs, que no poden fer la fotosíntesi (per absència de clorofil·la), en associar-se amb el fotobiont deixen de dependre de la matèria orgànica en descomposició (així com d'uns requeriments d'humitat determinats per aplicar la lisotrofia) o el parasitisme com a fonts d'hidrats de carbó. El fotobiont, a través de la fotosíntesi aconsegueix que el líquen no hagi de créixer sobre matèria orgànica i que no depengui en un grau tant elevat de la humitat. D'altra banda, el fotobiont és protegit pel micobiont de la radiació solar i la dessecació.

Aquesta estratègia ha permès als líquens colonitzar hàbitats inhòspits, com deserts i zones polars. La liquenització és una estratègia exitosa des del punt de vista evolutiu, com demostra la gran diversitat de líquens existent: S'estima que n'existeixen unes 13.500 espècies diferents arreu del món.

Els tal·lus líquènics tenen una sèrie de característiques fisiològiques que els diferencien dels fongs que no liquenitzen: no tenen mecanismes hídrics de regulació, tenen un creixement lent, el tal·lus es manté durant varis anys, el micobiont adquireix els hidrats de carbó a partir dels sintetitzats pel fotobiont i són capaços de colonitzar els ambients més extrems. Aquestes característiques requereixen un metabolisme i una fisiologia molt originals i precisos, així com un ajust de les estructures anatòmiques i morfològiques relacionades amb el funcionament. Sigui quina sigui la forma de creixement d'un líquen, aquest funciona com un sistema ecològic, que produeix la fotosíntesi neta necessària perquè el tal·lus pugui créixer. Això implica que el fotobiont ha de rebre una quantitat de llum suficient. És per això, també, que la majoria dels líquens són fotòfits (tenen mecanismes per protegir-se de la radiació excessiva).

Dins dels líquens es diferencien tres biotipus, en funció de les formes que presenta el tal·lus. Els biotipus no poden considerar-se caràcters filogenètics ja que dins de la mateixa família podem trobar gran varietat de formes. El que sí que té relació amb els biotipus és la fisiologia, i per tant aquests representen les adaptacions al medi que ocupen, de manera que hauríem de parlar més aviat de tipus funcionals. L'aparença externa acostuma a venir determinada pel micobiont. Tenim líquens:

- Crustacis: el biotipus crustaci es troba sempre en un estret contacte amb el substrat, per mitjà de la medul·la o d'un hipotalus, ja que no tenen còrtex inferior i són líquens que no es poden arrencar sense ser destruïts. Depenen de l'aigua del substrat i són capaços de colonitzar els medis més extrems.
- Foliacis: són de forma laminar i d'organització dorsiventral, amb la cara inferior diferenciada, i estan parcialment adherits al substrat. Les seves relacions amb el substrat s'estableixen per mitjà de diversos òrgans apendiculars, fet que fa que captin tant l'aigua del substrat com la de l'atmosfera.
- Fruticulosos: tenen morfologia de petit arbust o bé els seus lòbuls s'escurcen i s'allarguen profundament, de manera que es subjecten al substrat per una mínima superfície, la que ofereixen els discs de fixació o hapteris. Depenen de la humitat relativa de l'aire per a la seva hidratació (aerohigròfits) i la seva forma representa una avantatge ecològica, ja que augmenta molt la superfície de captació amb un mínim volum. És per això que abunden en territoris on les boires són freqüents, des dels boscs lauroides fins als deserts costaners. D'altra banda, són els més sensibles a la contaminació, degut a la seva ampla superfície de captació, i només s'acostumen a trobar en els llocs amb l'aire més pur.

Els líquens com a bioindicadors de metalls pesants:

Els líquens són àmpliament usats com a bioacumuladors d'elements traça, degut a la seva resistència als metalls pesants i pel seu metabolisme, que és molt dependent dels intercanvis amb l'atmosfera^{47,48}. Reben nutrients directament de l'atmosfera i no tenen arrels, ni una cutícula encerada ni estomes. En conseqüència, els líquens són capaços d'acumular elements traça fins a altes concentracions, molt més enllà dels seus requeriments fisiològics⁴⁹. Les concentracions d'elements traça trobades dins de determinades espècies de líquens han demostrat estar correlacionades directament amb els nivells ambientals d'aquests elements^{50,51}. Els elements traça es dipositen en la superfície del líquen, tant en forma de partícula eixuta com en forma de material dissolt i/o suspès en precipitació. Aquests elements poden ser atrapats per mecanismes de retenció de partícules, processos físicoquímics com l'intercanvi catiònic, així com per captació intracel·lular passiva o activa⁵². Per tots aquests motius,

s'han publicat bastants estudis que tracten sobre monitorització de metalls pesants per líquens en diferents àrees geogràfiques^{53,54,55}, fins i tot en regions antàrtiques^{56,57,58}.

Xanthoria parietina⁵⁹

És un líquen amb tal·lus foliaci, més o menys estretament adherit al substrat. La cara superior és de color groc, taronja o verd groguenc, mentre que la cara inferior és blanca, amb rizines esparses, simples, del mateix color. Lòbuls només marginals, d' 1,5 a 3 mm d'amplada i d'apexs arrodonits. El fotobiont és l'alga *Trebouxia*.

És una espècie cosmopolita, la més abundant del gènere a Europa⁶⁰ on és present des de les zones boreals fins a les zones mediterrànies⁶¹.

Només presenta variabilitat en el color del tal·lus, que va des del verd sense gairebé tonalitats grogues fins al groc o taronja molt viu, depenent de la insolació que rep. És l'espècie més abundant en l'àrea d'aquest estudi, present en totes les localitats de prospecció, excepte en les més contaminades. No ha estat mai recol·lectada als barrancs foscos, amb cobertura vegetal molt densa. Es presenta sobre molts foròfits, on se situa preferentment a les superfícies eutrofitzades, tant a la cara superior de les branques exposades com a la base dels troncs, si reben suficient il·luminació. Es comporta com a nitròfila, fotòfila, termoindiferent i higròindiferent. *Xanthoria parietina* és una espècie epífita, resistent a la contaminació, amb elevada presència en molts llocs del món i de fàcil reconeixement. Aquestes característiques l'han convertit en un dels dos bioacumuladors més usats al sud d'Europa, juntament amb *Parmelia caperata*⁶² a l'hora de mesurar la deposició atmosfèrica de metalls pesants.

2. OBJECTIUS:

Les Muntanyes de Prades seran pròximament declarades parc natural, ja que aquest espai presenta característiques ecològiques, agrícoles i paisatgístiques que fan la seva preservació important.

D'altra banda, les Muntanyes de Prades són relativament pròximes a focus emissors de contaminació, ja que existeix una notable indústria química i varis nuclis de població importants al voltant d'aquesta zona, que podrien presentar amenaces per a la població i per l'estat de conservació que requereix un parc natural.

Donada aquesta situació, es va creure oportú determinar la deposició atmosfèrica de metalls pesants d'aquesta zona i explicar la seva distribució. Buscant complir aquestes expectatives, a continuació es presenten els objectius d'aquest treball:

- 1. Determinar la deposició atmosfèrica de metalls pesants en la zona d'estudi a partir dels bioacumuladors *Xanthoria parietina* i *Hypnum cupressiforme*.**
- 2. Fer una valoració de les concentracions de metalls pesants obtingudes, comparant-les amb els valors determinats en altres estudis de plantejament equiparable.**
- 3. Caracteritzar els patrons de distribució dels metalls pesants a la zona d'estudi.**
- 4. Fer una valoració dels dos sistemes de bioindicació usats per determinar la deposició atmosfèrica de metalls pesants en aquesta zona.**

3. MATERIALS I MÈTODES

3.1. Àrea d'estudi⁶³

Descripció general

Les Muntanyes de Prades són un conjunt orogràfic que forma part de la Serralada Prelitoral de Catalunya (Espanya) i estan situades a cavall de les comarques de la Conca de Barberà, el Priorat i el Camp de Tarragona. L'extensió d'aquest conjunt orogràfic és d'uns 260 km², però la nostra àrea d'estudi és, aproximadament, la que delimitarà el futur Parc Natural de les Muntanyes de Prades, de 36.38 km². El massís té el seu punt més alt al Tossal de la Baltassana (1.203m) i forma dues grans branques paral·leles, orientades de NE a SW, unides pel coll de Prades, que separa les conques dels rius Brugent i Siurana. Al relleu més interior neixen els rius Francolí i Montsant.

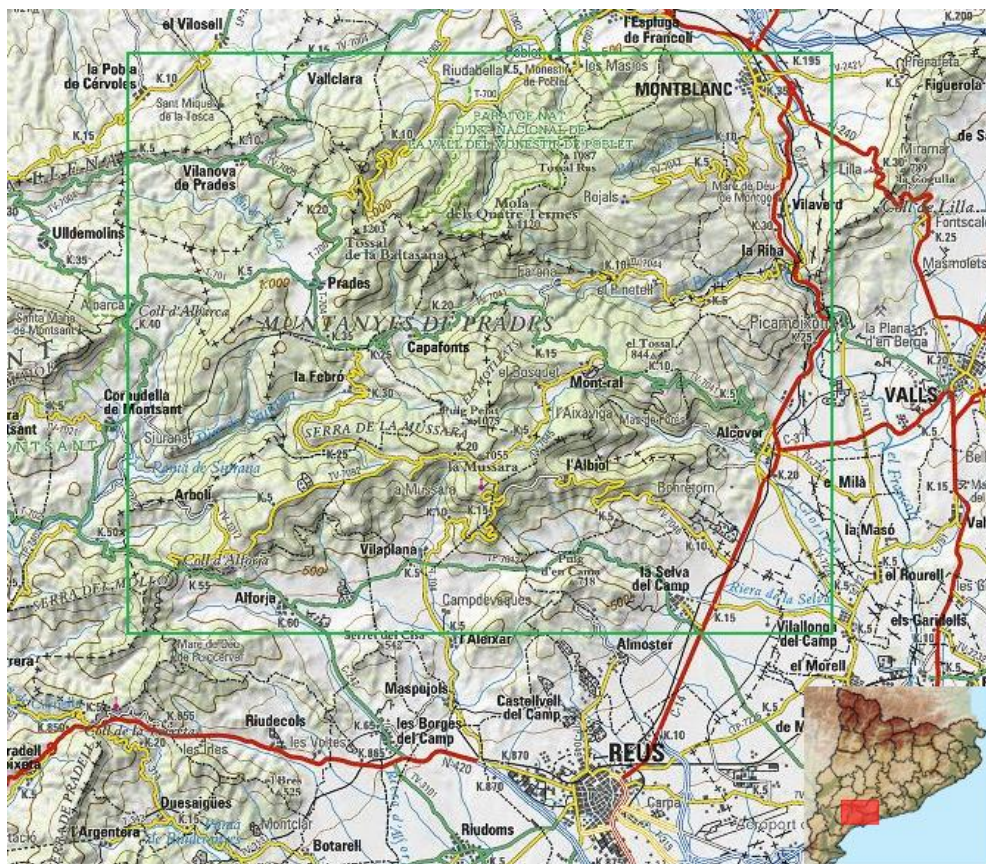


Fig. 2. Mapa cartogràfic de la zona d'estudi (delimitada en el quadre de color verd). Escala 1:250.000 A l'extrem inferior dret, un petit mapa de Catalunya on es mostra la ubicació d'aquesta zona. Font: Institut Cartogràfic de Catalunya

Geologia

L'estructura geològica del primer rengle orogràfic és constituïda per granit i llicorella paleozoics, a la base, i bancs horitzontals de saulons i conglomerats roigs a sobre. Aquests suporten les faixes calcàries dels altres dos pisos de Triàsic i uns casquets de Liàsic. Al segon rengle orogràfic, separat del primer pel riu Brugent, hi ha una flexió que té a sobre les faixes granítiques, paleozoiques i els saulons del pis inferior del Triàsic.

L'erosió que ha patit el massís des de la seva formació, a més de conformar el relleu i la geomorfologia actuals, també és responsable de la formació del sòl, un element clau en la formació del paisatge vegetal ja que la seva profunditat, composició i estructura, són els factors essencials que determinen els diferents tipus de vegetació que hi poden viure. En les zones dels altiplans culminants de la coberta mesozoica, els sòls són profunds, donat que les pèrdues de material són minses, rics en argila i matèria orgànica, i amb processos de descarbonatació, per bé que poden estar limitats en profunditat per l'existència de capes de roca superficial. Les zones on hi ha els vessants, per contra, és on s'originen els processos de mobilització i transport del sòl, impedit que aquest es desenvolupi en profunditat. Els materials i nutrients que circulen avall, pels vessants, arriben a les fondalades de les valls, on es formen sòls rics pel constant aportament d'aquestes deposicions

Hidrografia

La hidrografia de les muntanyes de Prades es caracteritza per la presència de barrancades de règim torrencial, que només baixen quan plou abundantment. Els cursos principals que hi neixen són el Francolí, que ho fa a la façana nord de les Muntanyes de Prades, i el Brugent, que neix a Capafonts per la unió de diversos torrents que baixen de la serra de La Mussara i de la serra de Prades, i s'uneix al Francolí al terme municipal de La Riba. El Siurana neix al vessant oest dels Motllats, i surt en direcció ponent, per acabar endinsant-se al Priorat. Per últim, hi ha petites rieres que no comentarem aquí.

D'altra banda, en ser la major part del material geològic de naturalesa permeable, format per calcàries i dolomites amb argiles, l'aigua s'infiltra en els altiplans i sorgeixi en deus força cabaloses als peus de les cingleres, justament on trobem els estrats de materials impermeables formats per argiles i margues. És per aquest motiu que s'hi troben varies surgències, que formen rius com el Siurana i petites rieres com la Glorieta, així com nombroses fonts.

Interessa destacar, per motius relacionats amb la temàtica d'aquest treball, que prop de Poblet sorgeixen deus amb alt contingut en metalls, com la font de la Magnèsia i la del Ferro. El règim d'aquestes deus és força estacional, influenciat per la distribució de les precipitacions mediterrànies, acusant sovint l'estiatge. L'elevada concentració de metalls en aquestes fonts podria tenir relació amb el contingut de metalls pesants en el sòl, fet que podria influir en els valors obtinguts en el punt de mostreig de la Pena o en el de Poblet, que hi són propers.

Clima

Les Muntanyes de Prades són una illa climàtica entre les fosses comarcals que les envolten, que gaudeixen de temperatures més elevades. Aquesta zona està regida per un clima mediterrani, tot i que hi ha influències continentals degudes a l'altitud. A l'estiu les temperatures no són tan elevades, gràcies a l'efecte suavitzant d'aquesta altitud, i la presència de boires matinals en alguns racons. A l'hivern les temperatures són més baixes que en les zones veïnes per l'efecte de l'orografia, els vents del nord i les boires de la vall de l'Ebre.

Les pluges són escasses, amb una precipitació mitjana d'uns 625 mm anuals (a la localitat de Prades). Trobem el màxim de precipitació al mes de maig i el mínim al juliol. La cara septentrional i les obagues mantenen millor la humitat, mentre que a la resta del massís, l'efecte del sol i dels vents provoquen unes condicions de major eixutesa. El vent característic és el mestral, sec i d'una gran intensitat entre els mesos de gener i març.

Vegetació

La zonació altitudinal de la vegetació comprèn, de baix a dalt (entre 200 i 1.200 m, aproximadament): en primer lloc, l'estatge de l'alzinar amb marfull (*Quercetum ilicis galloprovinciale*), actualment ocupat en gran part per pi blanc, garrigues i brolles. Seguidament trobem l'estatge del carrascar (*Quercetum rotundifoliae*), majoritàriament al vessant occidental, més àrid. El segueix un estatge d'alzinar muntanyenc (*Quercetum mediterraneo-montanum*) i, després, un de bosc de roure valencià (*Violo-Quercetum fagineae*), actualment format en gran part per pinedes de pinassa i de pi roig i pastures de jonça.

Aquesta vegetació submediterrània calcícola és substituïda, en terreny silici i sota clima humit, per un estatge de bosc de roure reboll (*Cephalanthero-Quercetum pyrenaicae*). Aquest roure i la vegetació especial que l'acompanya no apareixen enlloc més de Catalunya, ja que actualment són propis de les muntanyes centrals de la Península Ibèrica.

Usos del sòl i demografia

Antigament, la zona d'estudi havia estat ocupada majoritàriament per boscos, però avui dia estan tots molt delmats, amb excepció de les 3 000 ha del bosc de Poblet. Una ocupació important en el passat, i actualment encara amb certa activitat, van ser les pedreres i mines, que eren presents en molts punts d'aquestes muntanyes, fet que pot ser indicatiu de presència significativa de determinats metalls en el sòl.

Actualment, el sòl destinat a conreu només ocupa un 20% de la superfície, amb predomini total del secà, dedicat a cereals i patates, avellaners, ametllers i també vinya. A la zona d'estudi també trobem, al llarg del riu Francolí i voltants, un ús industrial del sòl, com s'esdevé en el cas de la presència de la petroquímica Repsol YPF, al terme municipal de la Pobla de Mafumet, o dels extensos polígons industrials de Constantí i Tarragona, especialment intensius en el sector de la indústria química.

En l'àmbit del massís, la demografia és de signe regressiu des de fa més d'un segle, però podem trobar nuclis de població importants, com Montblanc (amb 6.707 habitants) i, a menys de 20 km de distància dels límits de la zona de mostreig, els nuclis de població de Valls (23.315 habitants), Reus (101.467 habitants) i Tarragona (131.158 habitants).

3.2. Disseny de l'estudi

Aquest estudi té per objectiu determinar la deposició atmosfèrica de metalls pesants mitjançant dos bioindicadors: *Xanthoria parietina* (liquen) i *Hypnum cupressiforme* (molsa).

Prèviament al disseny de l'estudi es va realitzar una comparativa dels mètodes de mostreig utilitzats (annex I) entre els principals treballs publicats sobre aquesta temàtica, de cara la tria dels sistemes de bioindicació més utilitzats i estandarditzats per a la determinació de les concentracions de metalls pesants. Es van escollir els dos bioindicadors citats perquè existia molta experiència en el seu ús i eren abundants en la zona a estudiar.

Comparant els estudis consultats i el present treball, es pot observar que una diferència important fa referència a la extensió de l'àrea de mostreig. En el cas que ens ocupa és molt més reduïda, per dos motius:

- l'estudi d'una àrea més àmplia era excessiu per a un treball d'aquest tipus

- es va valorar el fet que una àrea amb una densitat de mostreig més elevada del que és habitual podia oferir una resolució que permetria avaluar amb molt més detall els esdeveniments.

Es van definir 16 punts de mostreig, la ubicació dels quals es va decidir en funció de:

- la distància respecte dels focus de contaminació considerats, buscant representar millor els punts valorats com a més susceptibles de tenir concentracions més elevades de metalls.
- la creació de transsectes a partir de la unió de varis punts de mostreig, per tal de seguir l'orografia de les valls existents en la zona d'estudi.
- la cerca de la màxima representació altitudinal. Per això, es van mostrejar els punts en diferent categoria d'alçada (menys de 500 m, entre 500 i 800 m i més de 800 m) per cada transsecte.
- la cerca de la màxima homogeneïtat espacial dels punts de mostreig sobre l'àrea total d'estudi, tenint en compte els requisits anteriors.

Una altra decisió important va ser respecte al mètode de mostreig dels líquens: per tal que els dos bioindicadors fossin el màxim d'equiparables entre ells, es va adaptar el mètode usat per Fisher⁶⁴, que explicitem més endavant, intentant que el líquen i la molsa mesuressin una dimensió temporal el més similar possible.

Els focus de contaminació van ser un factor que va influir decisivament en el disseny de l'experiment. Al llarg del riu Francolí podem trobar varies empreses que emeten metalls pesants, així com nuclis de població importants propers a la zona d'estudi. Les emissions principals de contaminació de què es tenia constància eren de níquel, coure, crom i plom (taula 2). També es tenia informació d'emissions de zinc, arsènic, mercuri i cadmi, de manera que es va prioritzar que els metalls citats fossin analitzats durant el procediment de laboratori. Per tal d'obtenir una visió més àmplia i aprofundida de la zona d'estudi també es van analitzar altres metalls com l'alumini (molt present en el sòl, però també emès per fonderies); el cobalt i el vanadi (indicadors de combustió i, en el cas del vanadi, emès freqüentment per les refineries de petroli); l'antimoni (indicador de combustió i de trànsit de vehicles) i el titani (útil per a determinar la influència dels sòls en les mostres, ja que no hi ha pràcticament cap activitat humana que n'emeti).

Focus d'emissió de metalls pesants a l'aire (kg/any)

	Població	Activitat	Cr	Cd	Ni	Pb	V	Al	Zn	Cu	Co	As	Sb	Ti	Altitud (m)
Goma Camps S.A.U.	La Riba	Fabricació de paper	No	9,5	946,0	23,6	?	?	108,0	No	?	No	?	?	305
Saint Gobain Montblanc	Montblanc	Envasos de vidre	119,0	12,7		1260,0	?	?	No	No	?	78,8	?	?	362
Repsol Refino y Logística i Repsol Química	La Pobla de Mafumet	Refineria de petroli i DDD	1296,0	26,1	112158,0	No	?	?	350,0	1530,0	?	26,4	?	?	71
Cator S.A.	Alcover	Tractament d'olis residuals	35,0	No	No	No	?	?	No	No	?	No	?	?	228,0
Asfaltos Españoles S.A.	Tarragona	Empreses i nucli població	?	?	897,0	?	?	?	?	?	?	?	?	?	5
Papelera Catalana S.A.	Picamoixons	Cel·luloses	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	193
Incineradora de Constantí	Constantí	Crema de residus	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	92
Total emissions			1450,0	48,3	114001,0	1283,6	0,0	0,0	458,0	1530,0	0,0	105,2	0,0	0,0	

Taula 2. Focus d'emissió de metalls pesants a l'aire en kg/any. **No**: hi ha constància que aquest focus no emet el metall indicat. **?**: no es té constància de les emissions, però és possible que en el focus es produeixin emissions del metall indicat. Font: elaboració pròpia amb dades extretes de www.EPER-es.es

Els focus en negreta corresponen a empreses que figuren a les bases de dades de l'EPER (Registro Estatal de Emisiones i Fuentes Contaminantes). Els que no estan en negreta són focus considerats com a potencials emissors però dels quals no s'ha pogut obtenir informació detallada. De totes maneres, les dades que es manejaven presentaven mancances, ja que en el registre de EPER no hi ha constància de les emissions de Cu, Ti, V, Sb i Co i tampoc no sembla que totes les empreses emissores de metalls hi estiguin registrades (com és el cas de Papelera Catalana, de Picamoixons o de la incineradora de Constantí, que per l'activitat que desenvolupen han d'emetre, molt probablement, metalls pesants a l'aire)

3.3. Mostreig

El mostreig dels bioindicadors *Xanthoria parietina* (liquen) i *Hypnum Cupressiforme* (molsa) es va dur a terme en 16 punts de les Muntanyes de Prades (exemples de taules de mostreig completades de *Xanthoria* i *Hypnum*, Annex 2). Cada punt de mostreig es dividia en 3 subpunts (per augmentar el poder estadístic) dels quals s'agafaven aproximadament 10 rèpliques de *Xanthoria parietina* i 3 rèpliques de *Hypnum cupressiforme*, excepte alguns casos en què no va ser possible agafar tantes rèpliques, o alguns subpunts en què no es van trobar individus adequats. En tots els punts de mostreig però, almenys un subpunt tenia les rèpliques necessàries per tal de ser analitzat.

<i>Xanthoria parietina</i>		
Rèpliques	Subpunts	Proporció
10	22	46%
9	5	10%
8	8	17%
7	3	6%
6	4	8%
5	6	13%

<i>Hypnum cupressiforme</i>		
Rèpliques	Subpunts	Proporció
3	43	90%
2	0	0
1	0	0
0	5	10%

Taules 3 i 4. Subpunts de mostreig amb diferent nombre de rèpliques obtingudes, així com la proporció que representa cada una respecte el total de subpunts mostrejats.

L'objectiu principal era aconseguir el pes necessari per la digestió, entre 0,1 i 0,15 g de pes sec. Cada subpunt tenia una mida aproximada de 2500 m² (50x50 metres). Es procurava que els subpunts estiguessin propers, per tal de tenir tres mesures d'una zona reduïda, augmentant així la potència estadística de l'estudi. En la majoria de casos es va aconseguir mostrejar parcel·les properes entre si, però en alguns punts no era fàcil trobar tres punts que reunissin les condicions adequades pel mostreig i els subpunts van ser més distants entre ells.

Per tal de fer que els valors obtinguts pels dos bioindicadors fossin el màxim d'equiparables es va adaptar el mètode usat per Fisher⁶⁴ pel qual en comptes d'analitzar tot el líquen, s'extreu solament el límit exterior, ja que teòricament recull la deposició de metalls pesants més recent. Segons Fisher, els 3mm exteriors de *Xanthoria*, equivalen aproximadament a un any. Per tal que ambdós bioindicadors mesuressin una dimensió temporal el més similar possible.

Davant la dificultat de mesurar amb tanta exactitud durant el mostreig, es va optar per extreure les parts del tal·lus compreses entre l'extrem del líquen i els primers apotecis, que són òrgans sexuals que impliquen una mínima maduresa. A partir de varies mesures en diferents arbres, es va comprovar que aquesta distància tenia una mitjana de 6 mm, (oscil·lant entre els 4mm i els 10mm com a màxim, i amb una desviació relativa del 26%)

Xanthoria parietina acumula en el seu tal·lus la quantitat de metalls pesants corresponents a la deposició produïda durant tot el seu cicle vital, mentre els extrems apicals de *Hypnum cupressiforme* són equivalents a aproximadament dos anys de deposició atmosfèrica. Tot i que és difícil d'afirmar, es fa la suposició que els tal·lus analitzats representen un espai de temps d'entre 1,5 i 3 anys, relativament similar a la resolució temporal dels extrems apicals analitzats per a la molsa que és d'aproximadament 2 anys⁴¹.

Procediment de recol·lecció de tal·lus de *Xanthoria parietina*:

El procediment de mostreig utilitzat per a la recol·lecció de tal·lus líquènics es va dur a terme sota una sèrie de condicions:

- els líquens havien de presentar una inclinació igual o menor als 20°, condició que es comprovava amb una brúixola capaç de mesurar la inclinació.
- els líquens havien d'estar a una alçada mínima de 1,2 metres respecte del sòl (es va tenir en compte en tots els punts, excepte al Collet del Perrol, on es va reduir l'alçada mínima a 1 metre). No es va fixar una alçada màxima, tot i que rarament es van sobrepassar els 2 metres (un 5,6% dels casos). Es va mesurar l'alçada aproximada per a cada tal·lus amb una cinta mètrica.
- la mida mínima dels tal·lus era d'aproximadament 4 cm de diàmetre (no es va fixar mida màxima). Es mesura amb una cinta mètrica convencional.
- els arbres havien de ser exemplars vius i en bon estat.
- es buscava maximitzar la distància entre la zona de mostreig i les zones habitades, les indústries i les carreteres, descartant zones que hi eren massa properes.

En extreure els tal·lus, es feien servir guants de làtex per tal de no contaminar la mostra, un ganivet de plàstic per arrancar-los de l'arbre i una bossa de cartró per emmagatzemar els trossos de tal·lus d'un mateix subpunt. Les bosses completes es guardaven en una cambra frigorífica a 4°C.



Fig. 3 Mostreig de *Xanthoria parietina* en un subpunt del punt de mostreig “Mas Gomis”, en un avellaner d'un camp abandonat. .

Procediment de recol·lecció d'*Hypnum cupressiforme*

Per mostrejar aquesta espècie de briòfita, el procediment era relativament senzill: Amb un guant de làtex es procedia a arrancar la molssa (d'uns 10 x 5cm, aproximadament), de la qual s'havia mesurat prèviament la inclinació, que havia d'estar entre 0 i 30°. Es dipositava dins d'una bossa de paper, que es tancava per evitar una possible contaminació posterior. A mesura que avançaven els mostreigs les bosses completes s'anaven emmagatzemant en una cambra frigorífica a 4°C per tal de conservar les mostres en bon estat.

Les precaucions preses van ser les següents:

De manera general, es buscava maximitzar la distància entre la zona de mostreig i les zones habitades, les indústries i les carreteres, descartant zones que n'estaven massa properes. Es van seguir les precaucions preses als mostrejos de ICP Vegetation⁶⁵ que consisteixen en:

- procurar que els briòfits mostrejats no estiguessin sota canòpies d'arbres o arbustos.
- procurar mostrejar a una distància mínima de 300 metres de qualsevol carretera principal o zona poblada i a 100 metres de qualsevol casa i/o carretera secundària.
- utilitzar guants de plàstic, i bosses de paper per guardar les mostres.

Procediment de valoració de la riquesa d'espècies líquèniques

A cada un dels subpunts es valorava la riquesa líquènica de cinc arbres. S'escollia un arbre a l'atzar i a partir d'aquest, amb una brúixola s'escollien quatre arbres, un per la direcció de cada punt cardinal. Dels arbres escollits, s'anotaven totes les espècies de líquens diferents, amb l'ajuda d'una guia taxonòmica⁶⁶. D'altra banda, la informació valuosa era obtenir un recompte de la quantitat de líquens diferents, és a dir, valorar-ne la riquesa, encara que no es conegués exactament a quina espècie en concret pertanyia cada exemplar. La sensibilitat a la contaminació atmosfèrica (NO_x, SO_x) que presenten els líquens⁶⁷ es considera un indicador de pol·lució general, que en el nostre cas, era útil per indicar la procedència de les deposicions atmosfèriques de metalls pesants: així, si es trobava una riquesa líquènica elevada en un punt de mostreig on anteriorment els bioacumuladors havien determinat concentracions elevades de metalls pesants, es podia fer la suposició que aquests valors provenien en bona part d'una font natural, ja que en cas que la font hagués estat antropogènica hauria vingut acompanyada d'altres substàncies contaminants que haurien fet minvar la riquesa líquènica.



Fig. 4 Alguns exemples de la riquesa de líquens (foliacis i fruticulosos) de les Muntanyes de Prades. 1) Punt de mostreig de Pinetell 2 i 3) Algunes alzines del punt de Collet del Perrol. Font: elaboració pròpia

3.4. Tractament de les mostres i anàlisi química

Xanthoria parietina: Degut al poc pes de *Xanthoria parietina* obtingut a partir del mètode de mostreig esmentat, per treure els líquens de les bosses de paper, aquestes s'estripaven per tal de no perdre mostra en les juntures de la bossa. El contingut de la bossa es dipositava sobre un paper nou pel contingut de cada bossa per evitar contaminació. Amb unes pinces, un punxó i una espàtula, s'extreien els trossos de escorça i altres elements que no fossin estrictament tal·lus. Les mostres no es rentaven per tal d'evitar la pèrdua de partícules metàl·liques atrapades en la superfície del líquen, ja que existeix evidència de que en rentar es pot alterar imprevisiblement la composició elemental de la mostra⁶⁸. Els trossos es dipositaven en una temperatura de 60-75°C durant un temps mínim de 24 hores, per tal d'extreure la humitat de la mostra. Després, es pesaven els fragments i es determinava el pes sec.

Hypnum cupressiforme: Amb les molles, el procediment era molt similar, però en aquest cas es seleccionaven els apèndixs dels fil·lids que no eren de color marró (només la part més verda, que correspon a una edat aproximada de dos anys) i es determinava el pes sec seguint el mateix procés dut a terme per al líquen.

El següent procés, comú per a les dues espècies de bioindicadors, consistia en triturar els trossos de tal·lus amb un morter fins reduir-los a pols, per tal d'oferir la màxima superfície específica als àcids de la digestió. Abans d'utilitzar el morter i la mà de morter per primera vegada, es van submergir durant dues hores en una dissolució d'HCl, per tal d'eliminar el màxim possible de cations metàl·lics que poguessin contaminar la mostra. Després de cada ús es netejaven amb una barreja al 50% de metanol i aigua.



Fig. 5. Procés de trituració de les mostres. Font: Elaboració pròpia

Per al procés de digestió àcida es va preparar una dissolució 2:1 de $HClO_4$ (puresa del 70%, Panreac) i HNO_3 (puresa del 70%, Panreac). Es van utilitzar tubs de tefló (submergits en dissolució amb HCl durant dues hores abans de cada ús), en els quals es col·locava la mostra triturada i s'afegien 2ml de la mescla d'àcids. A cada tanda es feia la digestió de 18 tubs: 16 tubs amb mostra (entre 100 i 150mg de líquen o molsa), 1 blanc (només amb la mescla àcida) i un patró (substituint la mostra de bioindicador pel patró poplar leaves). Aquests 18 tubs es dipositaven en un microones adaptat. Un cop acabada la digestió, el següent pas era afegir 10ml d' $HClO_4$ per tal de fixa la mostra i per tenir-la en condicions per l'emmagatzemament a la cambra frigorífica (4°C).



Al laboratori d'espectrometria de masses, sota unes estrictes condicions higièniques, es van pipetejar 0,5 ml de la mostra i es va fer una dilució 1:10 amb HNO_3 , directament a les cel·les d'anàlisi de l'espectrofotòmetre. Les cel·les es sacsejaven abans d'analitzar-les, per tal d'evitar que les espècies metàl·liques a analitzar precipitessin al fons.

Fig. 6 Fotografia on es mostra l'addició d' $HClO_4$ amb una pipeta 10 ml en un dels tubs de tefló un cop feta la digestió. Font: Elaboració pròpia

L'Espectròmetre d'ICP-MS Agilent 7500ce, amb cel·la de reacció per a eliminació d'interferències, va analitzar les mostres.

3.5. Tractament i anàlisi de les dades

Per al tractament i l'anàlisi de dades es van utilitzar els programes Microsoft Excel (Microsoft Corp.) i Statistica 6.0 (Statsoft. Inc)

Els resultats obtinguts al laboratori d'espectrometria de masses es van donar en $\mu\text{g/l}$. El primer pas va ser restar els blancs i posteriorment es van passar les concentracions a ppm, a partir dels següents càlculs:

$$\frac{X \mu g}{l} \times \frac{10 ml}{1 ml} \times 10 ml \times \frac{1 l}{1000 ml} \times \frac{1}{0,1 g} = x \mu g/g$$

El següent pas consistia en comprovar la cura de l'anàlisi química realitzada, procediment que es duu a terme a través de l'anàlisi dels patrons. Quan es determinen les concentracions d'un patró, aquestes es comparen als valors coneguts i estandarditzats d'aquest (en el nostre cas, el patró era el NCS DC 73350). Per poder considerar vàlides les concentracions obtingudes de cada metall les desviacions estàndard (en les mostres analitzades es fixava un màxim del 10% de desviació) del valor estandarditzat i les mostres de patró analitzades s'havien de superposar. Això es va donar en 8 dels metalls analitzats, dels que es van considerar vàlides les concentracions obtingudes. En cas que no es superposessin les desviacions, s'optava per corregir el valor de concentració del metall obtingut a partir de l'anàlisi, en funció de la diferència present entre els dos valors. Aquest fet es va donar en el titani, l'antimoni i l'alumini (taula 5)

ALUMINI			TITANI		
	Alppm	AlDesv		Tippm	TiDesv
Valor estudi	312,791	31,279	Valor estudi	7,352	0,735
Valor patró	1040	60	Valor patró	20,4	2,2
Comparació	3,325		Comparació	2,775	
VANADI			CROM		
	Vppm	Vdesv		Crppm	Crdesv
Valor estudi	0,429	0,043	Valor estudi	0,49	0,049
Valor patró	0,64	No certificat!	Valor patró	0,55	0,07
Comparació	1,492		Comparació	1,122	
COBALT			NÍQUEL		
	Coppm	Codesv		Nippm	Nidesv
Valor estudi	0,433	0,043	Valor estudi	1,562	0,156
Valor patró	0,42	0,03	Valor patró	1,9	0,3
Comparació	0,971		Comparació	1,216	
COURE			ZINC		
	Cuppm	Cudesv		Znppm	Zndesv
Valor estudi	9,202	0,92	Valor estudi	37,629	3,763
Valor patró	9,3	1	Valor patró	37	3
Comparació	1,011		Comparació	0,983	
ARSÈNIC			CADMI		
	Asppm	Asdesv		Cdppm	CdDesv
Valor estudi	0,322	0,032	Valor estudi	0,406	0,041
Valor patró	0,37	0,09	Valor patró	0,32	0,07
Comparació	1,148		Comparació	0,788	
ANTIMONI			PLOM		
	Sbppm	SbDesv		Pbppm	PbDesv
Valor estudi	0,005	0	Valor estudi	1,53	0,107
Valor patró	0,045	0,006	Valor patró	1,5	0,3
Comparació	10		Comparació	0,98	

Taula 5. Taula de comparació entre els valors obtinguts experimentalment de l'anàlisi de patrons i els valors certificats. **V ppm:** concentració de Vanadi en ppm (parts per milió) **V desv:** Desviació estàndard obtinguda en la mesura de la concentració de Vanadi. **Valor estudi:** Valor obtingut experimentalment durant aquest estudi **Valor patró:** Valor certificat de patró d'una mostra de Pollancre Xinés. **Comparació:** ($= \text{Valor experimental} / \text{Valor estàndard}$). En verd, els valors que difereixen menys d'un 10%. En groc, els casos en què les desviacions estàndard es superposen. En vermell, casos en què les desviacions estàndard no es superposen, i que es van haver de corregir.

El mercuri es va haver de descartar de l'estudi en veure els valors obtinguts, molt contradictoris. Prèviament a la valoració, ja es tenia constància dels problemes per analitzar aquest element: el mercuri "s'enganyava" al nebulitzador de la màquina degut a la seva baixa temperatura d'evaporació. S'hauria d'haver utilitzat una altra tècnica per a valorar les concentracions de mercuri, ja que el ICP-MS acostuma a donar tant problemes de sobrevaloració com de límits de detecció en l'anàlisi d'aquest metall.

Anàlisi estadística

Per a l'anàlisi de les dades es van utilitzar els mètodes de ANOVA (amb test posthoc Bonferroni) i regressions lineals múltiples per valorar la distribució espacial de les concentracions.

4.RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1. Determinació de la deposició atmosfèrica de metalls pesants

Xanthoria parietina

	Alumini	Titani	Vanadi	Crom	Cobalt	Niquel	Coure	Zinc	Arsènic	Cadmi	Antimoni	Plom
Mitjana	3696,89	74,75	3,16	29,59	0,91	16,40	8,04	30,23	0,72	0,13	0,22	3,74
Mediana	3148,40	62,32	3,02	19,63	0,72	11,15	7,38	29,82	0,66	0,11	0,18	3,25
Minim	1424,29	29,34	1,19	0,32	0,16	0,78	3,69	17,06	0,33	0,05	0,04	1,53
Maxim	7795,47	205,82	8,66	217,16	3,55	113,67	23,59	54,01	2,45	0,40	0,52	10,06
Desviació estàndard	1651,04	40,48	1,57	39,11	0,62	20,93	3,35	8,50	0,39	0,07	0,14	1,89
Coeficient de variància (%)	45	54	50	132	69	128	42	28	53	54	64	51

Taula 6. Taula amb les mitjanes, valors mínims, valors màxims, medianes, desviacions estàndard i coeficients de variància de totes les concentracions obtingudes amb *Xanthoria parietina* en µg/g de pes sec.

En la taula X i Y es mostren, respectivament, els resultats obtinguts en la determinació de metalls pesants a partir de *Xanthoria parietina* i *Hypnum cupressiforme*. La presència de metalls determinades per *Xanthoria parietina* segueix el següent ordre de concentració (per mitjana i mediana): Al > Ti > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > V > Co > As > Sb > Cd. S'observen coeficients de variància elevats en varis metalls, especialment el crom (132%) i el níquel (128%), que podrien implicar l'existència de diferents episodis de contaminació en els punts de mostreig⁶⁹

Tal i com podem observar a la taula 8, en comparar els valors obtinguts amb els d'altres estudis de plantejament equiparable, s'aprecia que en aquest estudi, Al, Ni, i Cr tenen una concentració més elevada, mentre altres metalls com Pb i Cd mostren concentracions relativament baixes per als valors amb què s'ha comparat. Co, Ti i Sb no s'han pogut comparar per manca de dades.

Hypnum cupressiforme

	Alumini	Titani	Vanadi	Crom	Cobalt	Niquel	Coure	Zinc	Arsènic	Cadmi	Antimoni	Plom
Mitjana	3408,45	68,67	3,07	15,06	0,52	8,42	6,66	28,81	0,41	0,13	0,43	2,73
Mediana	2585,37	38,30	2,67	12,14	0,46	7,53	6,22	28,65	0,38	0,11	0,40	2,38
Minim	714,79	3,02	0,81	2,05	0,02	1,81	2,10	5,34	0,03	0,04	0,10	0,60
Maxim	12584,95	647,24	9,22	52,57	1,87	27,05	16,01	54,31	1,96	0,61	1,14	12,20
Desviació estàndard	808,92	40,46	1,75	11,94	0,34	6,12	2,55	10,18	0,35	0,10	0,03	2,04
Coeficient de variància (%)	24	59	57	79	66	73	38	35	85	79	6	75

Taula 7. Taula amb els valors obtinguts en els punts de mostreig de la zona estudiada, les mitjanes, les medianes valors mínims, valors màxims, desviacions estàndard i coeficients de variància de totes les concentracions obtingudes amb *Hypnum cupressiforme* en µg/g de pes sec (ppm).

En el cas d'*Hypnum cupressiforme*, la presència de metalls, de més concentració a menys concentració seguiria un ordre similar (exceptuant V i Sb) a *Xanthoria parietina*: Al > Ti > Zn > Cr > Ni > Cu > V > Pb > Co > Sb > As > Cd. Els coeficients de variància són menors als del líquen, destacant níquel (79%), crom (73%), cadmi (85%), arsènic (79%) i plom (75%) com els que presenten major variabilitat, i Sb i Al els que presenten unes concentracions més uniformes arreu. En la comparació dels valors amb els d'altres estudis similars (taula 9) que han utilitzat *Hypnum cupressiforme* com a bioacumulador també es pot observar que Al, Ni i Cr mostren valors notablement més alts que els determinats en altres indrets, així com Zn i Pb mostren valors lleugerament més baixos. Co, Ti i Sb no s'han pogut comparar per manca de dades.

Estudis	Valor	Al	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
Xanthoria Prades	Mitjana	3696,89	74,75	3,16	29,59	0,91	16,40	8,04	30,23	0,72	0,13	0,22	3,74
Xanthoria Prades	Mediana	3148,40	62,32	3,02	19,63	0,72	11,15	7,38	29,82	0,66	0,11	0,18	3,25
Livorno province xanthoria (Scerbo, 1999)	Mitjana			3,74	7,52		6,26		46,00	1,30	0,16		11,85
9 metalls xanthoria (Brunialti, 2007)	Mitjana	628,00		2,20	1,60		2,05	9,10	32,30		0,20		7,66
Poland national parks lichen (Sawicka, 1993)	Mitjana							7,20	123,00		0,70		19,40
Pisa province xanthoria (Scerbo, 2001)	mediana			1,13	2,24		1,39		30,15	0,12	0,23		3,44

Taula 8. Taula de comparació de les mitjanes i medianes de les concentracions de metalls obtingudes en el present estudi amb *Xanthoria parietina* estudis similars que usen el mateix bioacumulador. En gris, els valors de mitjana i mediana del present estudi i en groc les concentracions que presenten diferències més acusades entre elles.

Estudis	Valor	Al	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
Hypnum Prades	Mitjana	3408,45	68,67	3,07	15,06	0,52	8,42	6,66	28,81	0,41	0,13	0,43	2,73
Hypnum Prades	mediana	2585,37	38,30	2,67	12,14	0,46	7,53	6,22	28,65	0,38	0,11	0,40	2,38
Northern Spain moss analysis (Fernandez, 2002)	Mitjana	1048,30			2,68		2,79	6,86	48,80	0,41			9,35
Moss monitoring in three countries (U.Herpin, 1996)	Mitjana			4,20	2,30		2,70	11,20	59,30				20,10
Extended NW Spain moss analysis (carbàlleria)	Mitjana	826,00			2,20	0,74	4,00	8,40	51,00	0,64			9,10
Mostreig ICP Europa (varis)	mediana			1,46	6,45		3,72	6,23	36,90	0,18	0,08		2,31
Mostreig ICP Espanya [Galícia i Navarra] (varis)	mediana			1,20	1,75		1,60	6,00	32,00	0,21	0,18		4,00

Taula 9. Taula de comparació de les mitjanes i medianes de les concentracions de metalls obtingudes en el present estudi amb *Hypnum cupressiforme* i altres estudis similars que usen el mateix bioacumulador. En groc, els valors que presenten diferències més importants respecte els estudis comparats.

Es pot observar que *Xanthoria parietina* presenta valors de concentració més elevats que *Hypnum cupressiforme* a excepció del cadmi (on les mitjanes i les medianes són idèntiques) i l'antimoni, on la molsa mostra concentracions superiors, probablement degut al fet que hi van haver problemes amb els límits de detecció per aquest metall en molts subpunts, dels quals es van haver de desestimar les concentracions obtingudes.

4.2. Relacions entre metalls pesants

A partir de les dades obtingudes pels mostrejos, es va testar la relacions lineals existents entre les concentracions dels metalls obtingudes per un mateix bioindicador, per determinar possibles correlacions que mostressin semblances en el comportament de determinats metalls en l'ambient o indicant possibles mecanismes metabòlics propis del bioindicador.

	Alumini	Titani	Vanadi	Crom	Cobalt	Niquel	Coure	Zinc	Arsènic	Cadmi	Antimoni	Plom
Alumini		0,827	0,794		0,161			0,453	0,714	0,166		0,767
Titani	0,827		0,553		0,082			0,366	0,713	0,194		0,585
Vanadi	0,794	0,553			0,176		0,167	0,482	0,592	0,071		0,805
Crom					0,937	0,998					0,253	
Cobalt	0,161	0,082	0,176	0,937		0,947		0,145	0,077		0,144	
Niquel				0,998	0,947						0,237	
Coure			0,167					0,207				0,194
Zinc	0,453	0,366	0,482		0,145		0,207		0,346	0,302		0,367
Arsènic	0,714	0,713	0,592		0,077			0,346		0,192		0,545
Cadmi	0,166	0,194	0,071					0,302	0,192			0,098
Antimoni				0,253	0,144	0,237						
Plom	0,767	0,585	0,805				0,194	0,367	0,545	0,098		

Taula 10. Taula de relacions entre les concentracions de metalls determinats amb *Xanthoria parietina*. Es mostren els valors de les "adjusted R²" que s'han considerat més ajustades (en groc), només de les relacions que han presentat significació estadística (p<0.05)

	Alumini	Titani	Vanadi	Crom	Cobalt	Niquel	Coure	Zinc	Arsènic	Cadmi	Antimoni	Plom
Alumini		0,633	0,812		0,604		0,080	0,250	0,695	0,321		0,638
Titani	0,633		0,750		0,517			0,140	0,278	0,120		0,375
Vanadi	0,812	0,750			0,597		0,180	0,410	0,556	0,317		0,622
Crom					0,291	0,965					0,284	
Cobalt	0,604	0,517	0,597	0,291		0,417	0,119	0,193	0,554	0,282	0,079	0,514
Niquel				0,965	0,417					0,094	0,240	
Coure	0,077		0,182		0,119			0,402	0,103	0,199		0,143
Zinc	0,252	0,135	0,414		0,193		0,402		0,371	0,436		0,427
Arsènic	0,695	0,278	0,556		0,554		0,103	0,371		0,541		0,752
Cadmi	0,321	0,120	0,317		0,282	0,094	0,199	0,436	0,541			0,683
Antimoni				0,284	0,079	0,240						
Plom	0,638	0,375	0,622		0,514		0,143	0,427	0,752	0,683		

Taula 11. Taula de relacions entre les concentracions de metalls determinats amb *Hypnum cupressiforme*. Es mostren els valors de les adjusted R² que s'han considerat més ajustades (en groc), només de les relacions que han presentat significació estadística (p<0.05)

Es pot observar que existeixen nombroses relacions significatives entre els metalls analitzats, tot i que moltes tenen un ajust molt baix. Les relacions més robustes, és a dir, les que coincideixen per ambdós bioindicadors i tenen un ajust elevat serien, sobretot, la que existeix entre el níquel i el crom, quasi perfecta. Una correlació molt similar es pot trobar en altres articles⁷⁰, on s'indica que els dos metalls comparteixen

un comportament ambiental similar. Dir també que ambdós bioacumuladors mostren una correlació elevada entre el vanadi i l'alumini.

El líquen presenta més relacions amb ajust elevat que la molsa, entre les que s'inclouen crom-cobalt, cobalt-niquel, d'ajust molt notable. L'alumini també presenta correlacions força ajustades amb el vanadi, el titani, l'arsènic i el plom. Alhora, entre el vanadi i el plom també existeix una correlació destacable. La molsa, per la seva banda, presenta correlacions entre vanadi i titani, i entre arsènic i plom.

4.3. Patrons de distribució espacial

4.3.1. Relació entre les concentracions i la distància al focus de contaminació

A continuació es mostren les relacions existents entre les concentracions de metalls pesants en els punts de mostreig i la distància entre aquests punts i els focus de contaminació.

Bioind	Metall	Goma Camps	Papelera Catalana	St. Gobain	Repsol Petroquim	Tarragona	Cator	X	Y
Xanth	Al								
	Ti								
	V								
	Cr				0,318*	0,230*	0,323*		
	Co								
	Ni		0,415*		0,357*		0,431*	0,362*	
	Cu								
	Zn								
	As								
	Cd								
	Sb								
	Pb								
Hyp	Al								
	Ti								
	V					0,287			
	Cr								
	Co								
	Ni								
	Cu	0,201	0,347						
	Zn	0,293			0,398	0,265	0,384		
	As								
	Cd								
	Sb		0,207		0,21		0,236		
	Pb								

Taula 12. Taula de relacions significatives de les distàncies (hipotenusa entre les distàncies de les coordenades X i Y de dos punts) entre punts de mostreig i focus potencials de contaminació i la relació entre concentració de cada punt i les seves coordenades X o Y. Només es mostren els valors de les relacions (adjusted R^2) que han presentat significació estadística ($p < 0.05$). * correspon als resultats obtinguts a partir de l'anàlisi de dades sense el punt de mostreig "Vilanova", ja que presentava uns valors de crom i níquel molt elevats que es creu que es deuen a un factor local, no relacionat amb els focus

4.3.2. Caracterització dels patrons de distribució espacial de la contaminació per metalls pesants

En la següent secció es mostren gràficament, a través d'histogrames i mapes, els resultats obtinguts en la determinació de la deposició atmosfèrica de metalls pesants per a cada punt de mostreig i per a cada bioindicador. Els punts de mostreig estan organitzats en quadrants (indicats en els gràfics i mapes).

ALUMINI:

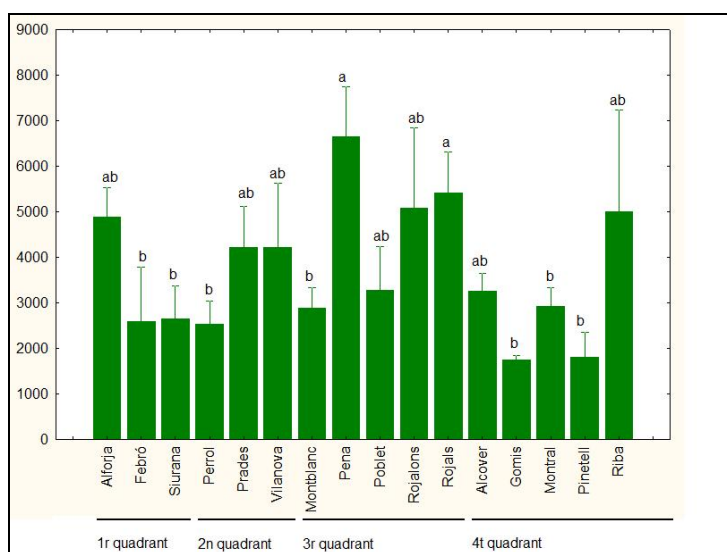


Fig. 7 Histograma amb les concentracions d'alumini (µg/g pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

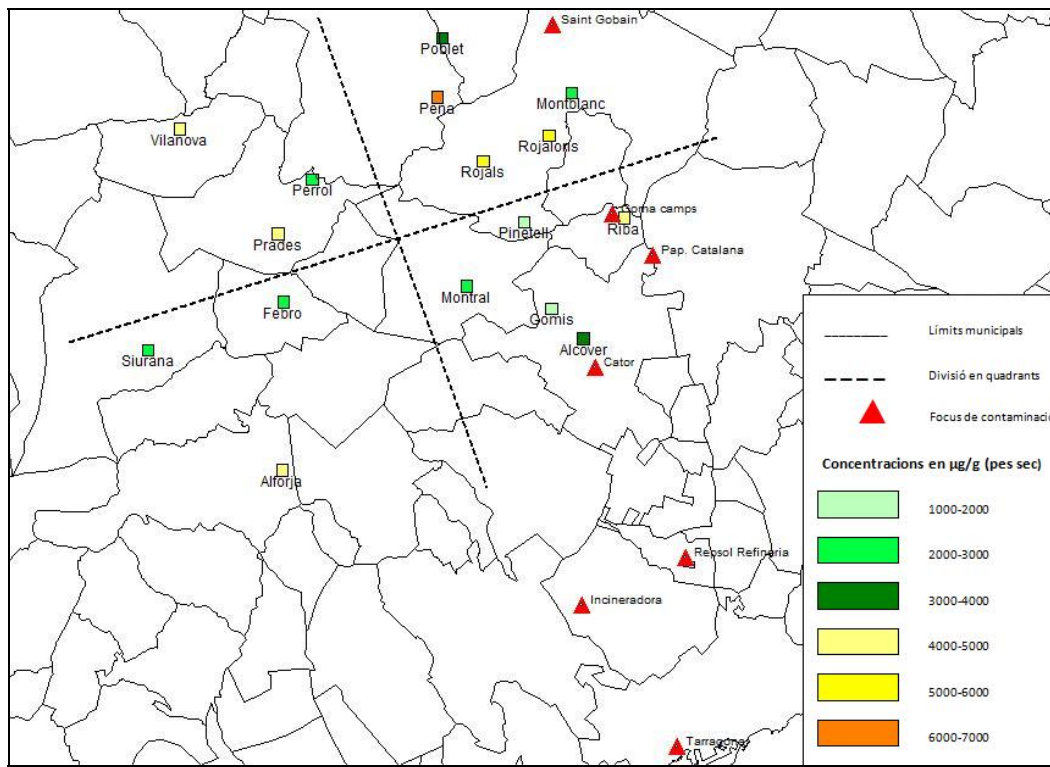


Fig. 8 Mapa amb la distribució de les concentracions d'alumini determinades amb *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

Podem observar que l'alumini presenta uns nivells similars a tota la zona d'estudi, tot i existir algunes diferències significatives entre punts. La màxima concentració es troba a la pena (tant per *Hypnum* com per *Xanthoria*). Mentre el líquen mostra que el tercer quadrant presenta unes concentracions més elevades que la resta, la molsa no indica exactament el mateix, desplaçant les concentracions més altes cap a la zona centre-oest. Els valors obtinguts d'alumini són elevats en comparació amb els estudis contrastats, però és difícil fer una valoració, ja que es va haver de fer una correcció de les concentracions obtingudes i que es té constància de que l'alumini pot donar resultats incongruents amb facilitat [Dr. Jordi Sardans, comunicació personal]. L'alumini és un metall que prové en gran part del sòl, fet que coincideix amb la falta de relació que s'ha trobat entre els focus d'emissió i les concentracions d'alumini. D'aquesta manera, la variabilitat depèn probablement de la mesura dels bioindicators i de la diferent presència d'alumini segons la litologia de la zona. La molsa presenta en general valors de concentració més baixos que el líquen, tot i estar en principi més exposada a la contaminació pel fet de créixer en el sòl, encara que el tal·lus de líquen analitzat probablement ha estat exposat a l'ambient durant més temps que la molsa. Entre els dos bioindicators existeix una correlació significativa, tot i que presenta una variabilitat molt alta (adjusted $R^2=0,201$).

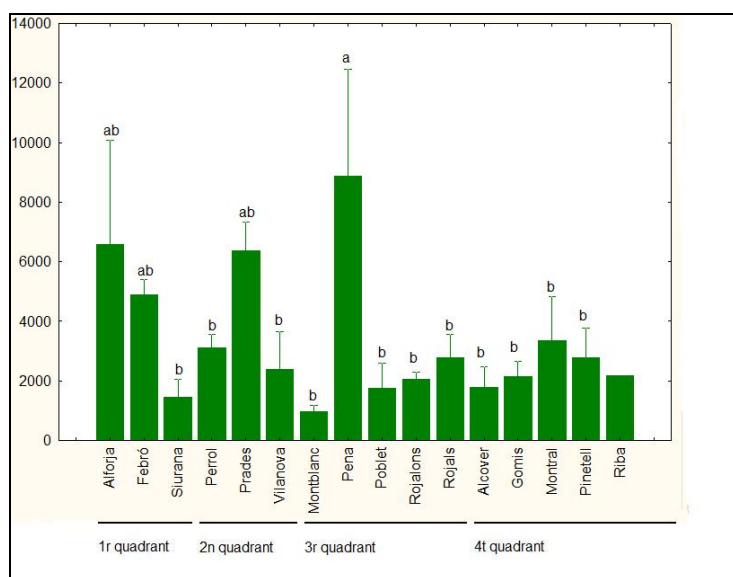


Fig. 9 Histograma amb les concentracions d'alumini ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

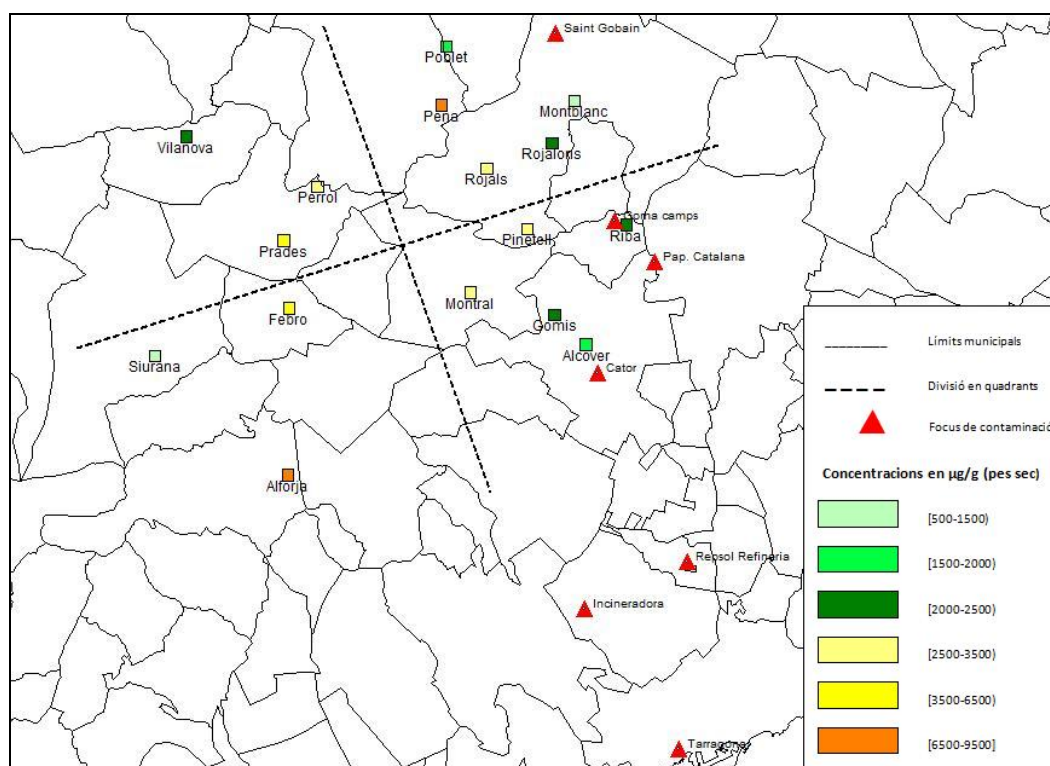


Fig. 10 Mapa amb la distribució de les concentracions d'alumini determinades amb *Hypnum cupressiforme* a la zona d'estudi.

TITANI

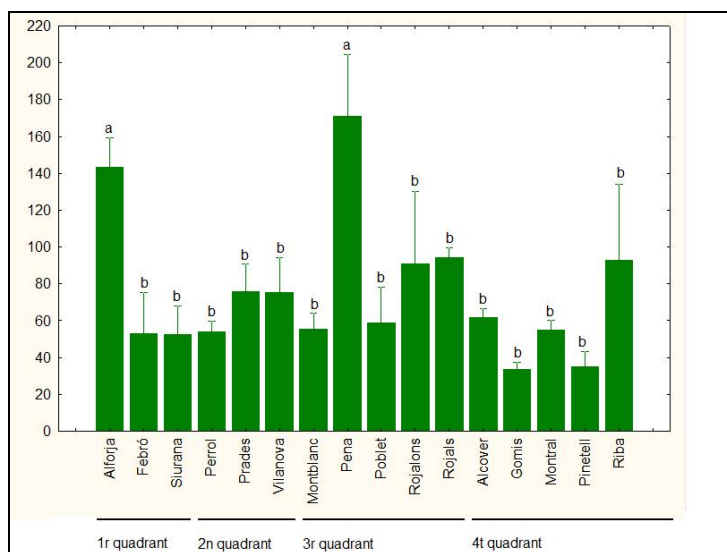


Fig. 11 Histograma amb les concentracions de titani ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina. cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

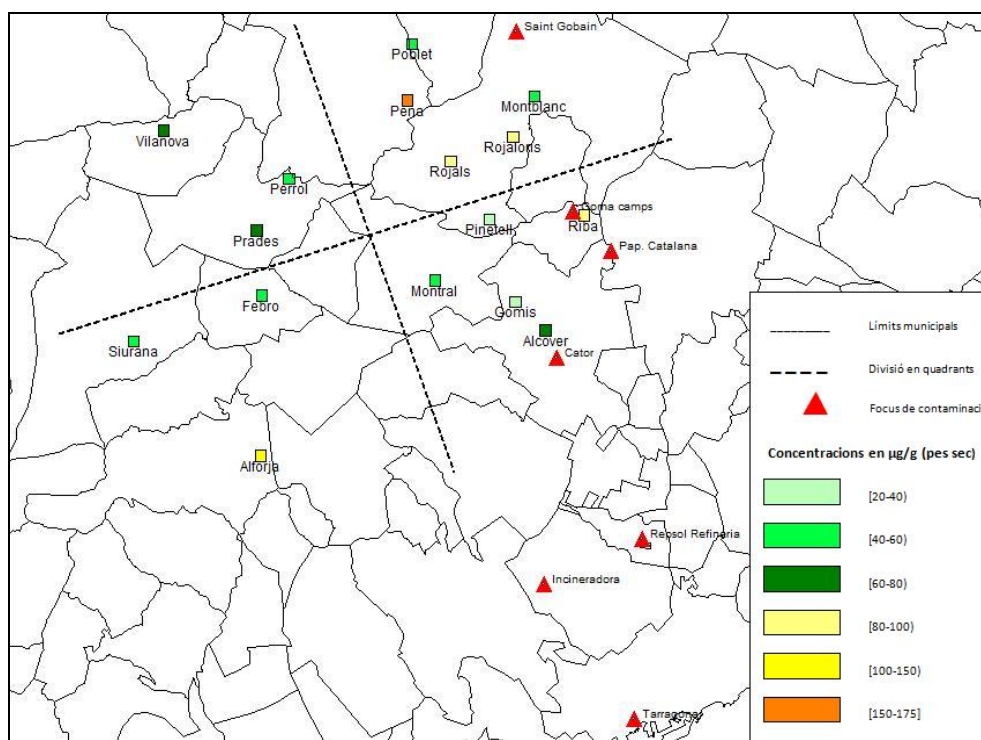


Fig. 12 Mapa amb la distribució de les concentracions de titani determinades a partir de *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

Podem observar que el titani també presenta uns nivells similars a tota la zona d'estudi, exceptuant alguns punts que presenten concentracions més elevades, com La Pena i Alforja. Al igual que l'alumini, en els valors obtinguts pel líquen mostren el 3r quadrant amb unes concentracions més altes que la resta, mentre la molsa situa les

concentracions més elevades al centre-oest de la zona d'estudi. El titani és un element que té elevada presència al sòl, i, tenint en compte que les emissions de titani són molt poc habituals, es suposa que la font és exclusivament natural. El fet que no s'hagi trobat cap relació entre les concentracions de titani i els focus d'emissió confirma aquest fet. Per tant, és prou segur suposar que la variabilitat depèn quasi exclusivament de la mesura dels bioindicadors i de les diferències en la litologia de la zona. El líquen presenta valors més elevats de concentració que *Hypnum* i mostren una correlació significativa amb una (adjusted $R^2=0,64$)

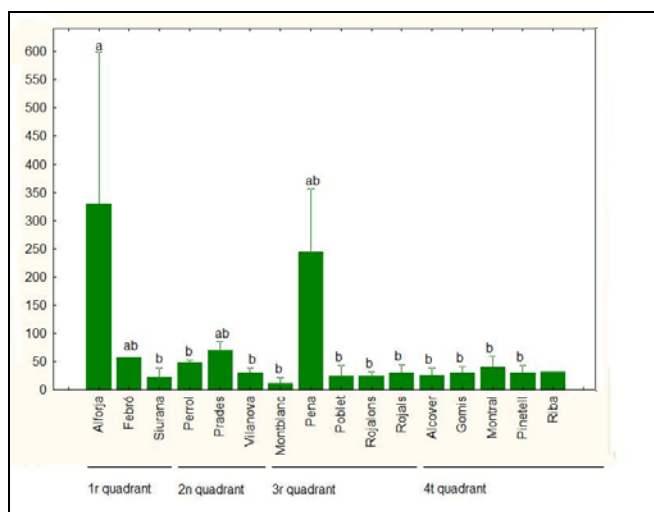


Fig. 13 Histograma amb les concentracions de titani (µg/g pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

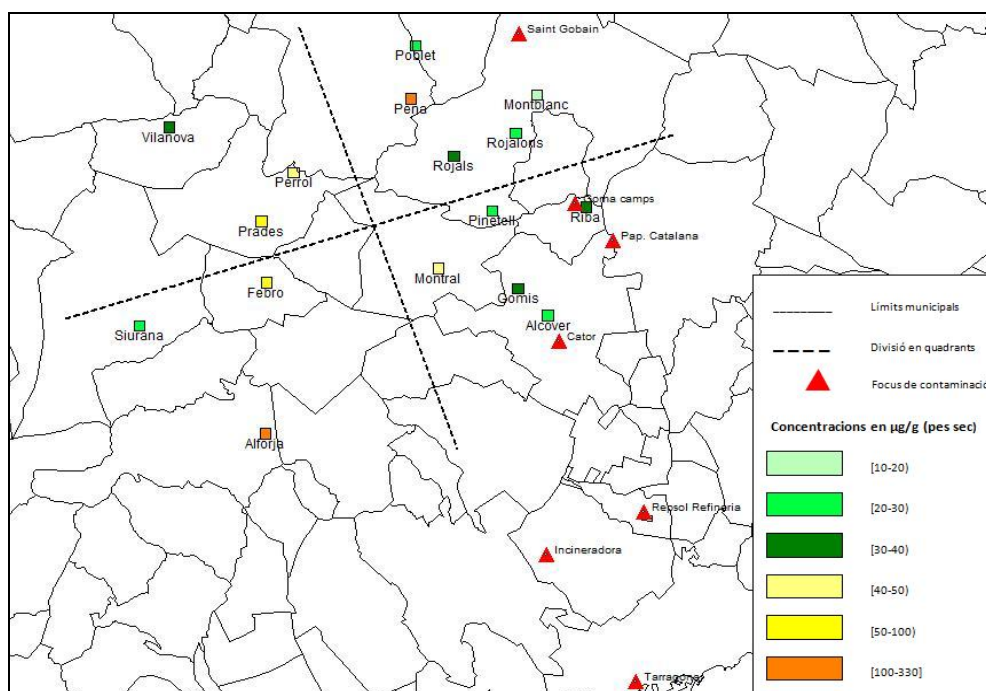


Fig. 14 Mapa amb la distribució de les concentracions de titani determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Hypnum cupressiforme*.

VANADI

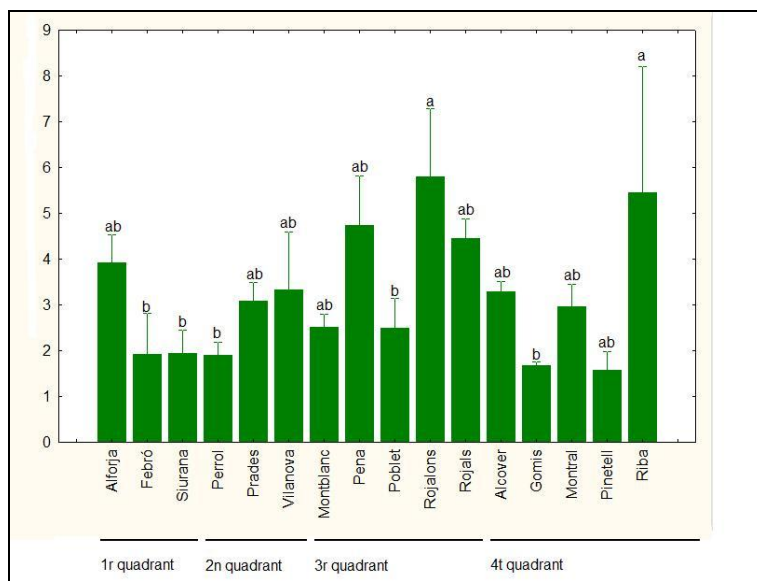


Fig. 15 Histograma amb les concentracions de vanadi ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

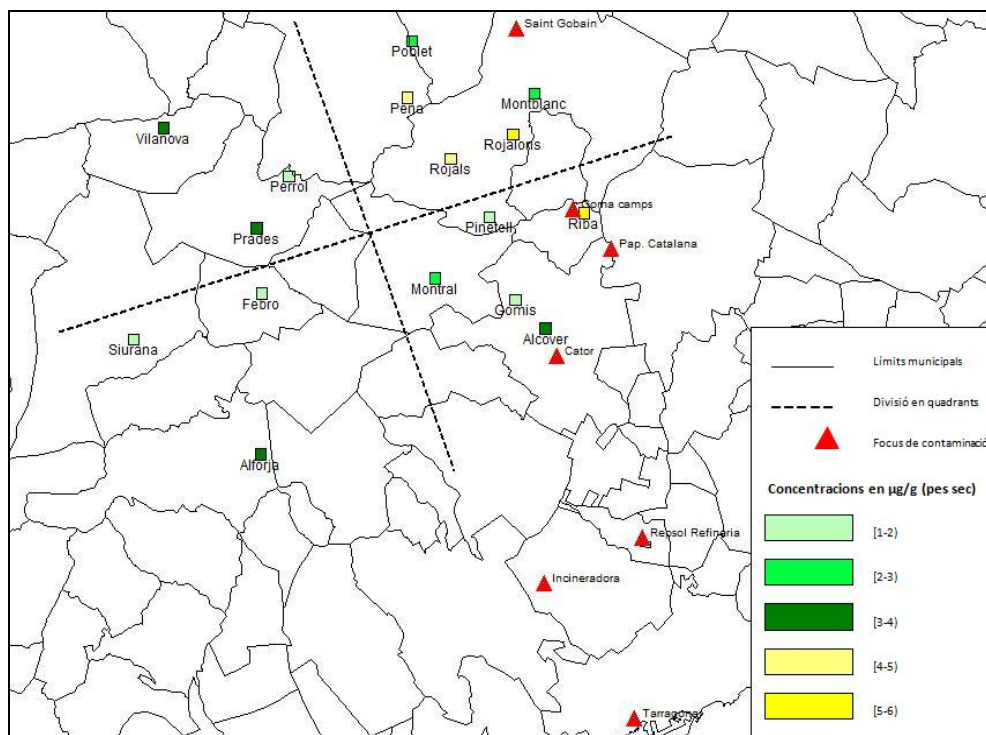


Fig. 16 Mapa amb la distribució de les concentracions de vanadi determinades amb *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

En el vanadi observem que els bioindicadors mostren concentracions mitjanes similars (taules 6 i 7) però existeixen contradiccions entre ells a l'hora de valorar punts com La

Riba, o tendències com la existent en Rojalons, Rojals i Alcover (descendendeixen concentracions per al líquen, augmenten per la molsa). El vanadi és un element que està molt relacionat amb les emissions dels vehicles i la combustió d'olis i altres fuels. Hi ha certs valors en punts de mostreig que podrien justificar-se per aquest argument, tals com Alforja, Alcover o la Riba, que són alguns dels punts de mostreig amb més presència antropogènica i propers a vies de transport importants, però altres que no es poden justificar per aquesta raó tals com Montblanc (tot i que el fort vent que existeix en aquesta localitat podria afectar). Cal dir també, que existeix una correlació alta entre els metalls Vanadi i Alumini, fet que podria implicar que hi hagués part de les concentracions que fossin de procedència natural o bé al contrari, que existís una font emissora d'alumini no coneguda. De la relació entre els bioacumuladors observem que presenten uns valors de concentració similars, però no existeix cap correlació significativa entre ells.

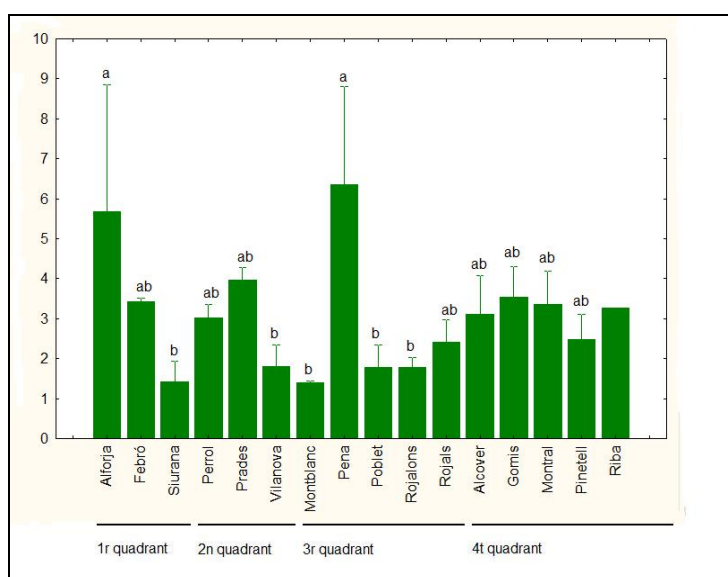


Fig. 17 Histograma amb les concentracions de vanadi ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

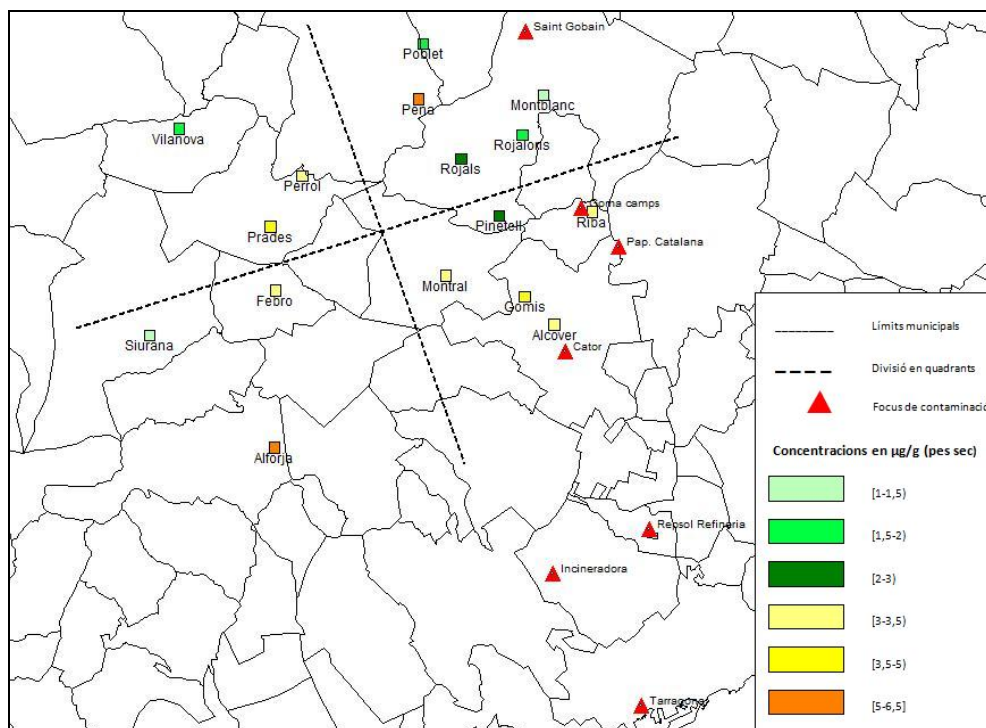


Fig. 18 Mapa amb la distribució de les concentracions de vanadi determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Hypnum cupressiforme*.

CROM

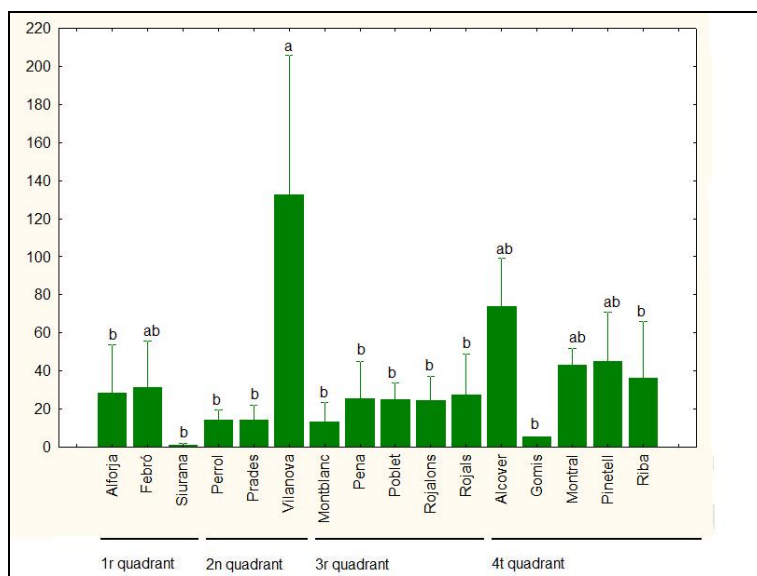


Fig. 19 Histograma amb les concentracions de crom (µg/g pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

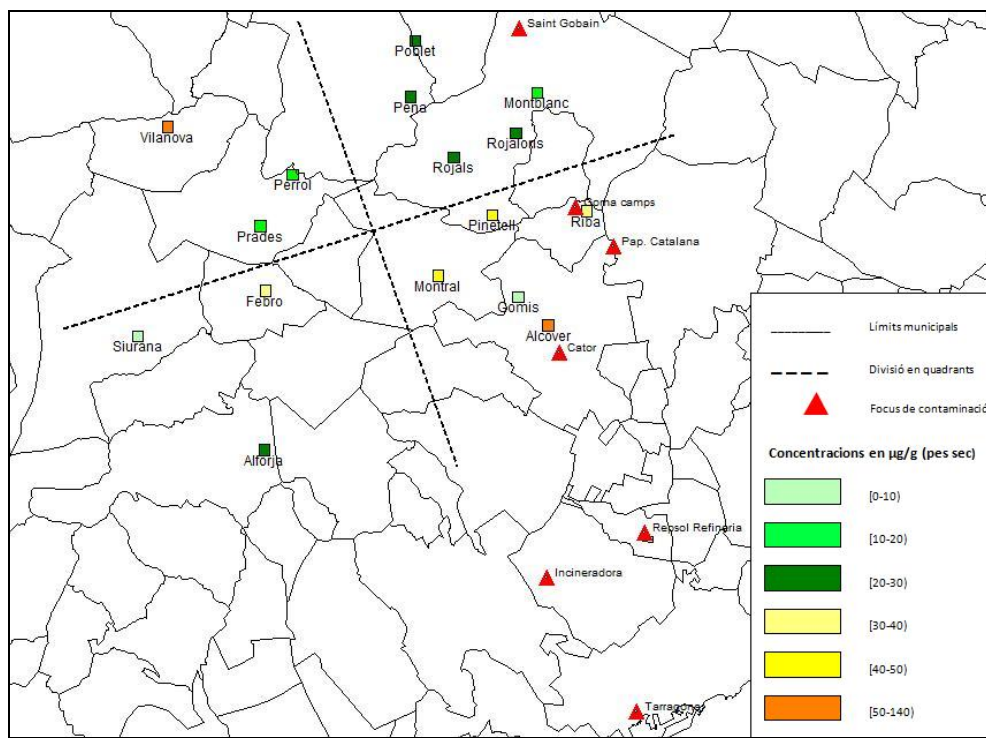


Fig. 20 Mapa amb la distribució de les concentracions de crom determinades amb *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

En el crom observem que el líquen mostra la zona del 4t quadrant com la que presenta les concentracions relativament més altes. Els valors de concentració de Vilanova i Alcover que són molt més alts que la resta. La molsa en canvi, presenta una distribució i valors més homogenis (cap dels punts presenta diferències significatives). Els punts Siurana i Perrol en la molsa són els que presenten concentracions més altes, fet que difereix totalment del líquen, on aquests punts tenen els valors més baixos. Aquest és un dels metalls que ha presentat unes concentracions més altes respecte els valors amb què s'ha establert comparació. Tal i com es pot comprovar en la taula X, existeixen un mínim de tres empreses de les quals es té constància que emeten crom a l'atmosfera, dues de les quals estan properes al parc natural. Tal i com mostra la taula X, s'han trobat tres relacions estadísticament significatives entre la distància existent entre tres punts considerats com a focus de contaminació i les concentracions de metalls pesants determinades en aquest estudi. Tot i tenir una significació estadística baixa (r^2 entre 0,23 i 0,31) el fet que els tres punts estiguin geogràficament propers fa pensar que aquestes empreses tenen una implicació clara en les concentracions de crom que es troben a la zona. La relació entre els bioindicators no dóna significativa, fet que pot implicar que el líquen i la molsa tenen diferents mecanismes de captació o acumulació per aquest metall.

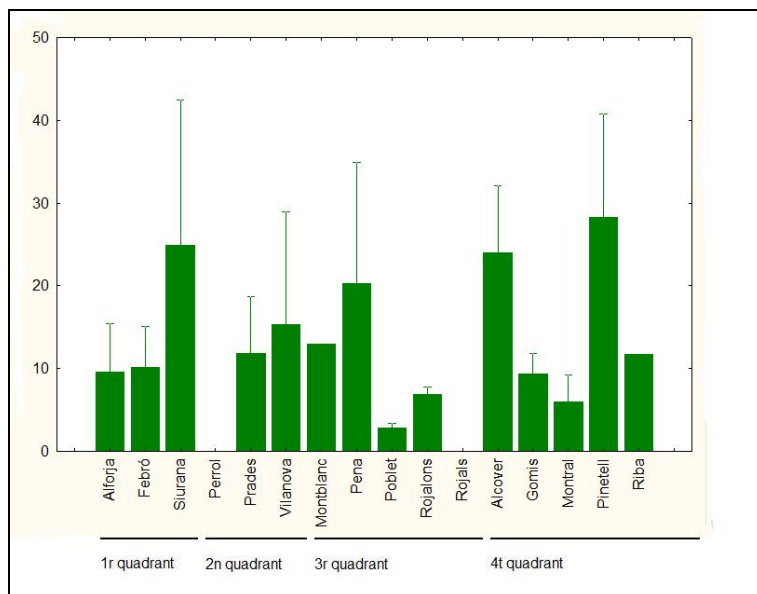


Fig. 21 Histograma amb les concentracions de crom (µg/g pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

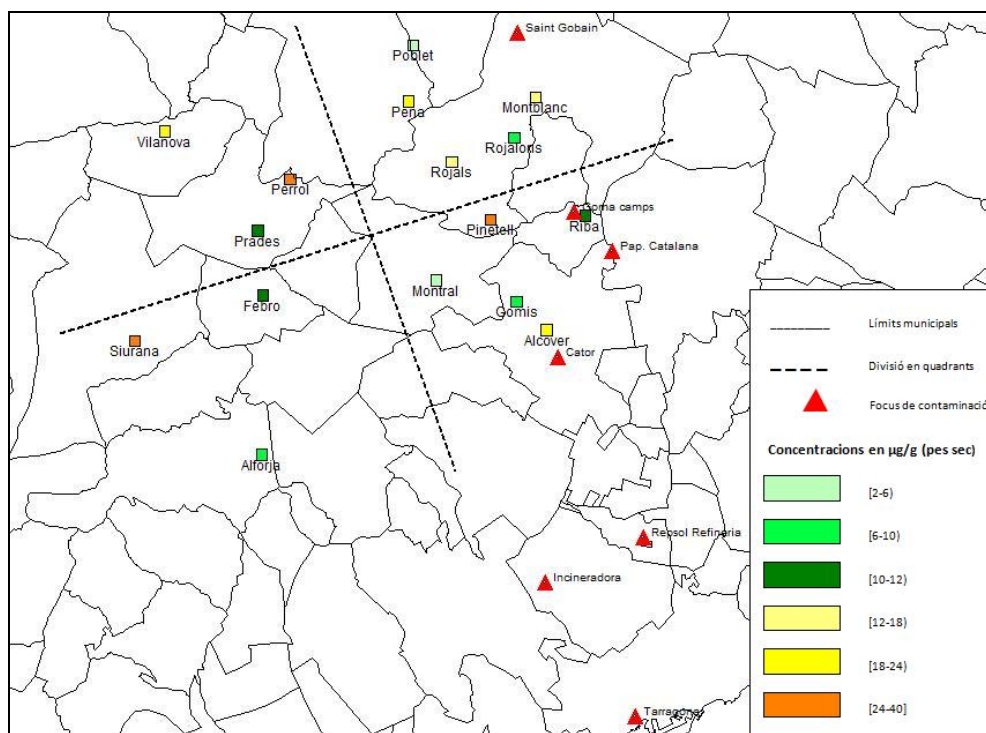


Fig. 22 Mapa amb la distribució de les concentracions de crom determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Hypnum cupressiforme*.

COBALT

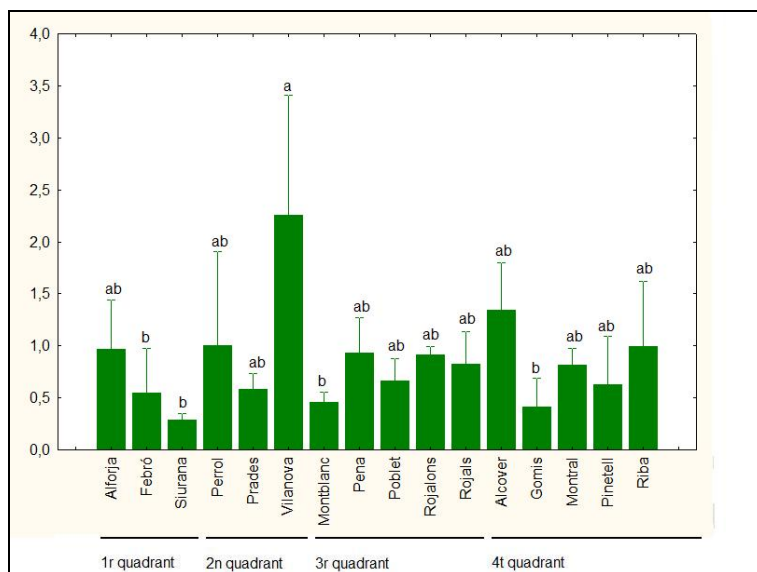


Fig. 23 Histograma amb les concentracions de cobalt ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

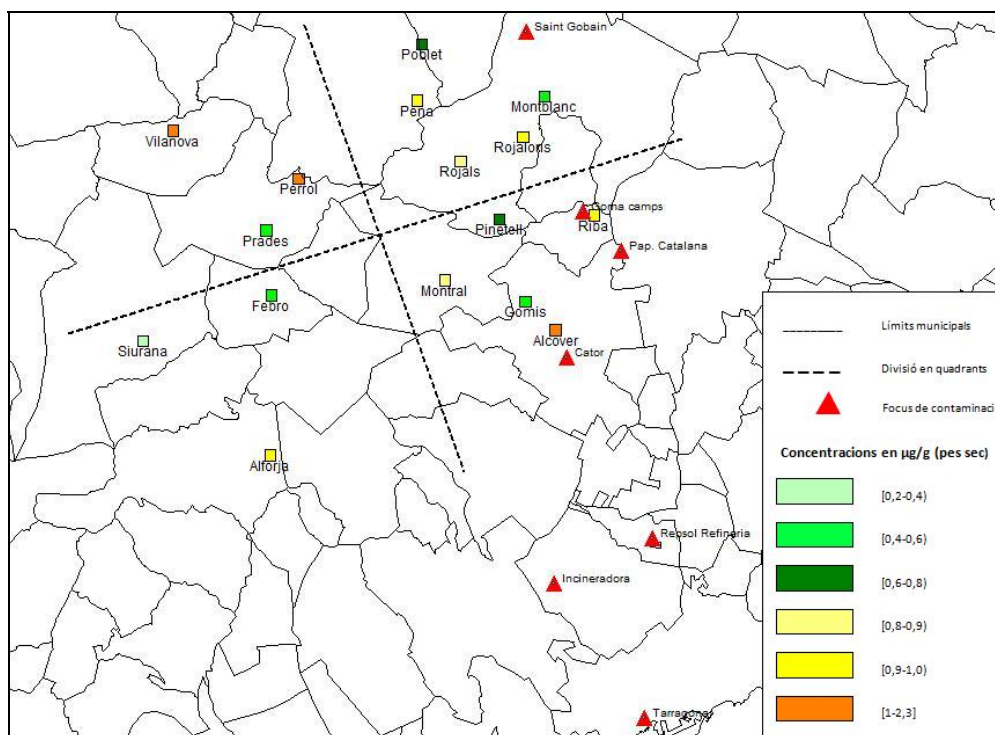


Fig. 24 Mapa amb la distribució de les concentracions de cobalt determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Xanthoria parietina*.

El cobalt mostra, segons el líquen, una distribució similar a la que aquest presenta per al Cr, ja que els resultats obtinguts en les correlacions entre metalls mostren un alt coeficient de regressió entre Cr i Co. Pel que fa a la molsa, manté uns valors més homogenis (cap punt presenta diferències significatives) que el líquen i també té, de

nou, com a punts de màxima concentració La Pena i Alforja. El cobalt és un element que és emès en petites quantitats per la crema de combustibles fòssils. Aquest metall presenta correlacions molt robustes amb el níquel i el crom (en els valors determinats amb *Xanthoria parietina*), que són els dos metalls que presenten les concentracions relatives més elevades en aquest estudi. El valor de cobalt obtingut no es pot comparar adequadament, per manca de dades. És difícil determinar quin paper juguen les fonts antropogèniques, ja que en emetre petites quantitats, els patrons de distribució no són clars. La relació entre els bioindicadors no dóna significativa, fet que pot implicar que la molsa i el líquen tenen diferents mecanismes de captació o acumulació per aquest metall.

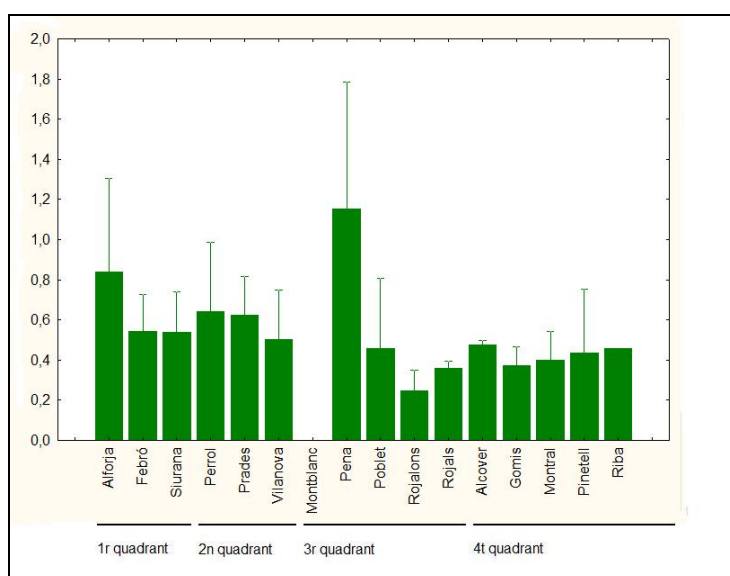


Fig. 25 Histograma amb les concentracions de cobalt ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

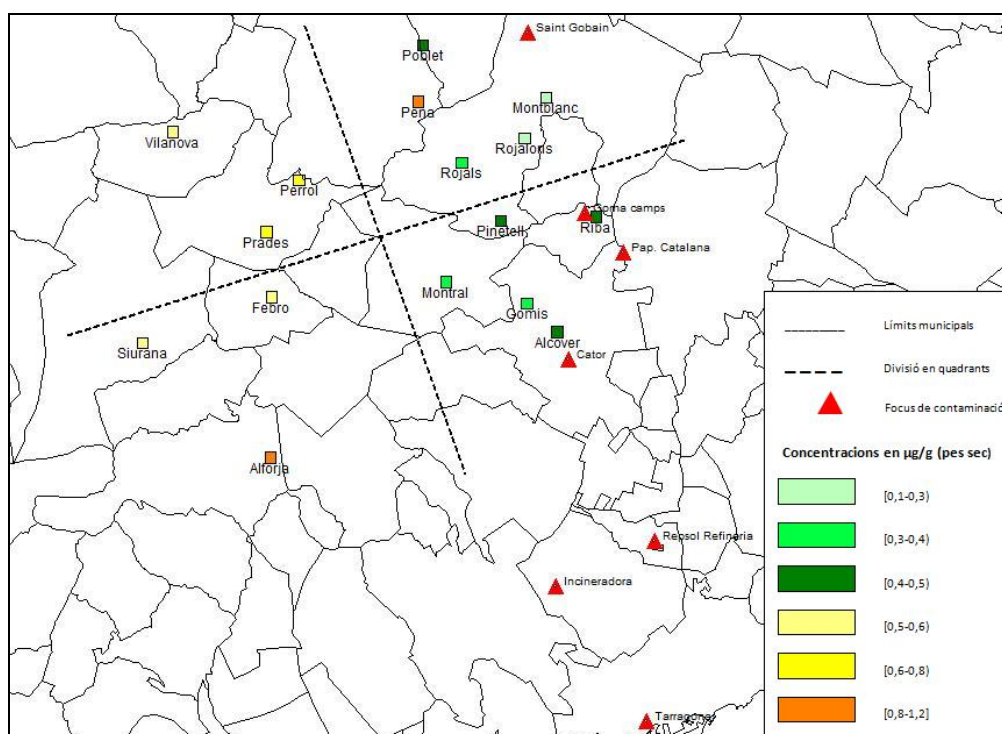


Fig. 26 Mapa amb la distribució de les concentracions de cobalt determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Hypnum cupressiforme*.

NIQUEL

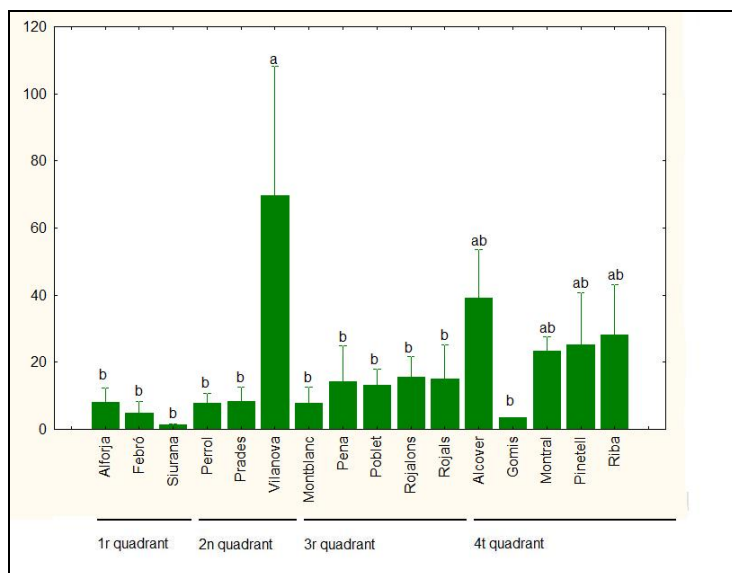


Fig. 27 Histograma amb les concentracions de níquel (µg/g pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

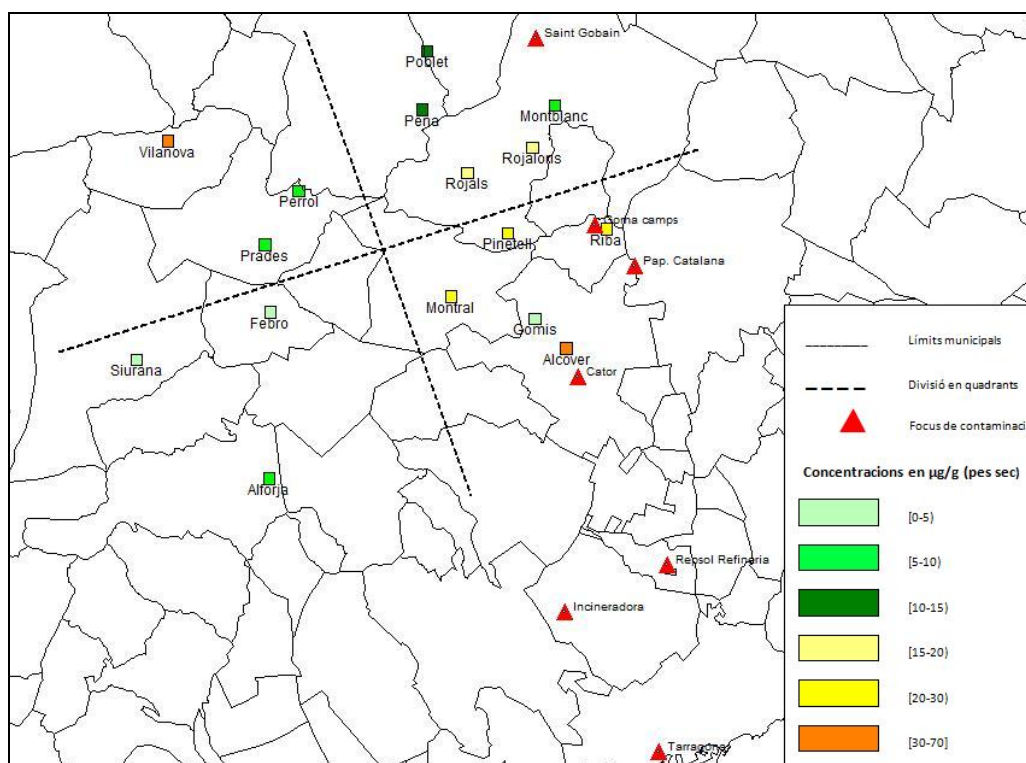


Fig. 28 Mapa amb la distribució de les concentracions de níquel determinades amb *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

El níquel mostra, com el crom (tenen entre ells una correlació de adjusted R^2 molt propera a 1) unes concentracions més elevades (si deixem de banda Vilanova) en la part del 3r i 4t quadrant, com indica el fet que hi hagi una relació estadísticament significativa entre les concentracions de níquel de cada punt i la seva coordenada X ($R^2=0,258$). Pel que fa a la molsa, en també tenir una relació molt estreta amb el crom, mostra un patró de distribució similar: Homogeni, sense punts amb diferències significatives. El níquel és un element que és emès en grans quantitats en aquesta zona, tal i com s'observa a la taula 2. Les concentracions obtingudes a partir de *Xanthoria parietina*, presenten relacions significatives (adjusted R^2 entre 0.351 i 0,43) amb les distàncies a tres empreses, properes geogràficament entre elles. També s'ha obtingut una relació significativa entre les coordenades X dels punts de mostreig i les seves concentracions, fet que indica que la contaminació prové d'una direcció, presumiblement la Est. La molsa mostra una distribució sense diferències significatives, però una desviació estàndard per punt de mostreig molt elevada, que fa que el resultat del líquen sigui més fiable. La relació entre els bioindicators no dóna significativa, fet que pot implicar que ambdós tenen diferents mecanismes de captació o acumulació per aquest metall.

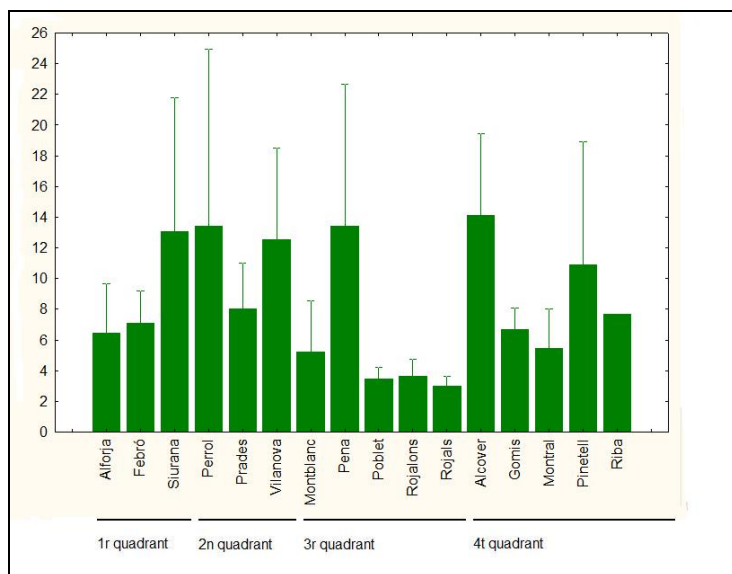


Fig. 29 Histograma amb les concentracions de níquel ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

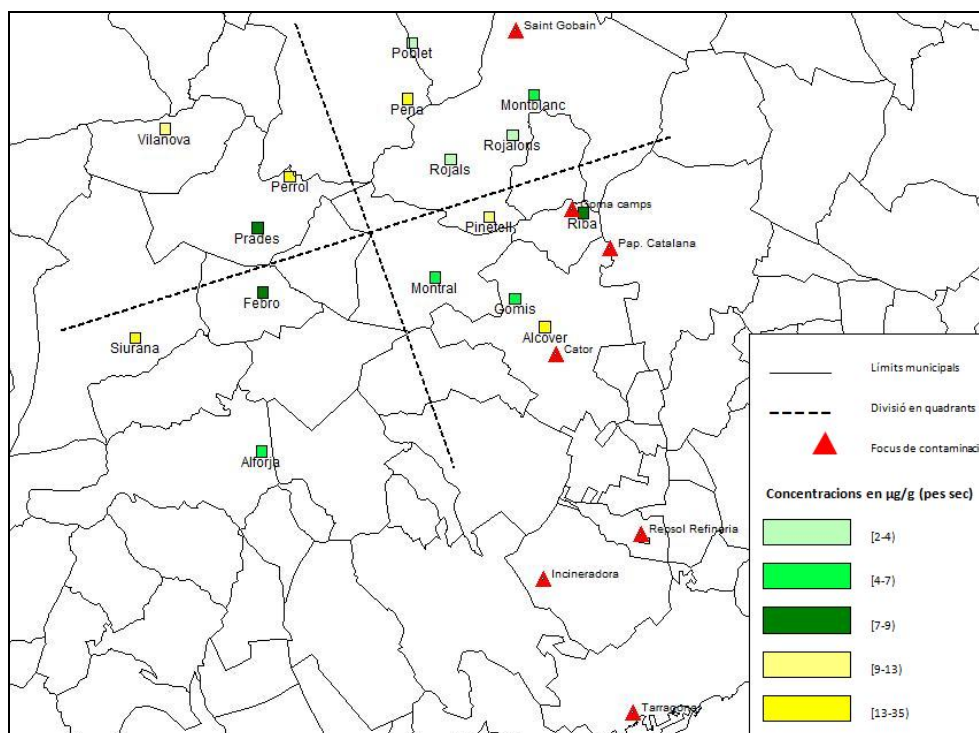


Fig. 30 Mapa amb la distribució de les concentracions de níquel determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Hypnum cupressiforme*.

COURE

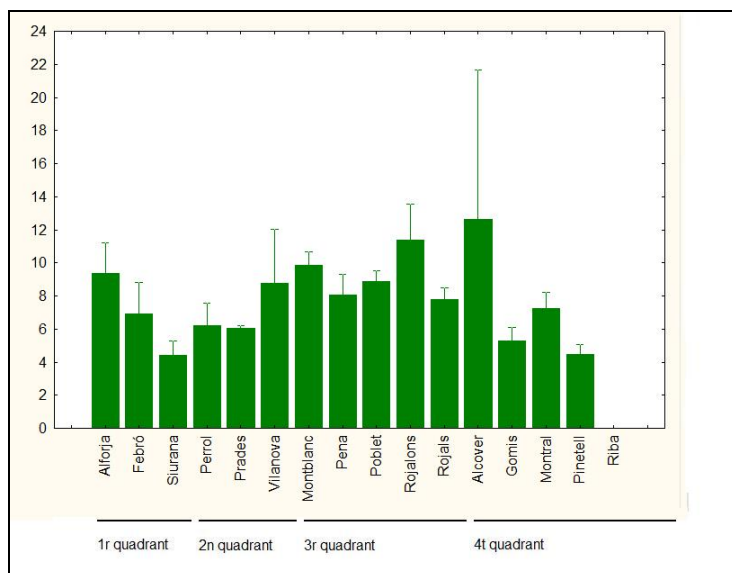


Fig. 31 Histograma amb les concentracions de coure ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

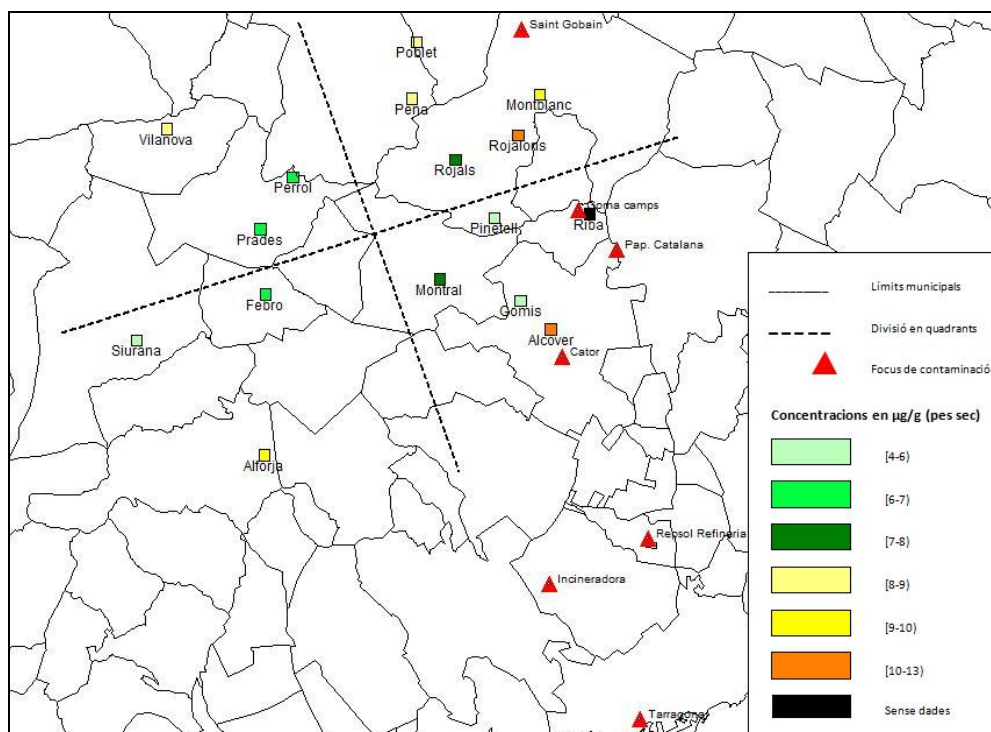


Fig. 32 Mapa amb la distribució de les concentracions de coure determinades amb *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

El coure, presenta una distribució força homogènia en la zona d'estudi, tant per al líquen com per la molssa. El valor obtingut per la riba a través de *Xanthoria parietina* es va eliminar perquè era extremadament elevat, fet degut a la presència de sulfat de coure en les oliveres mostrejades (s'usa com a plaguicida). La molssa també presenta un màxim a la Riba, probablement degut al mateix motiu que el líquen, però molt menys acusat. El coure és un element que acostuma a presentar una concentració homogènia⁴⁴ i de la mateixa manera passa en aquest estudi. Cal destacar que hi ha un focus emissor de coure però no s'han trobat indicacions que mostrin que afecta a la distribució espacial d'aquest element. El líquen i la molssa presenten relació significativa considerable entre les seves concentracions, amb una adjusted R^2 de 0,654.

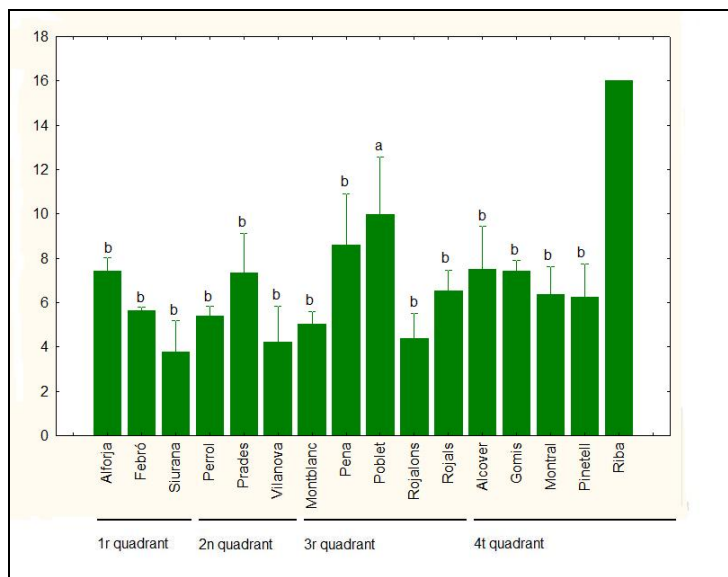


Fig. 33 Histograma amb les concentracions de coure (µg/g pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

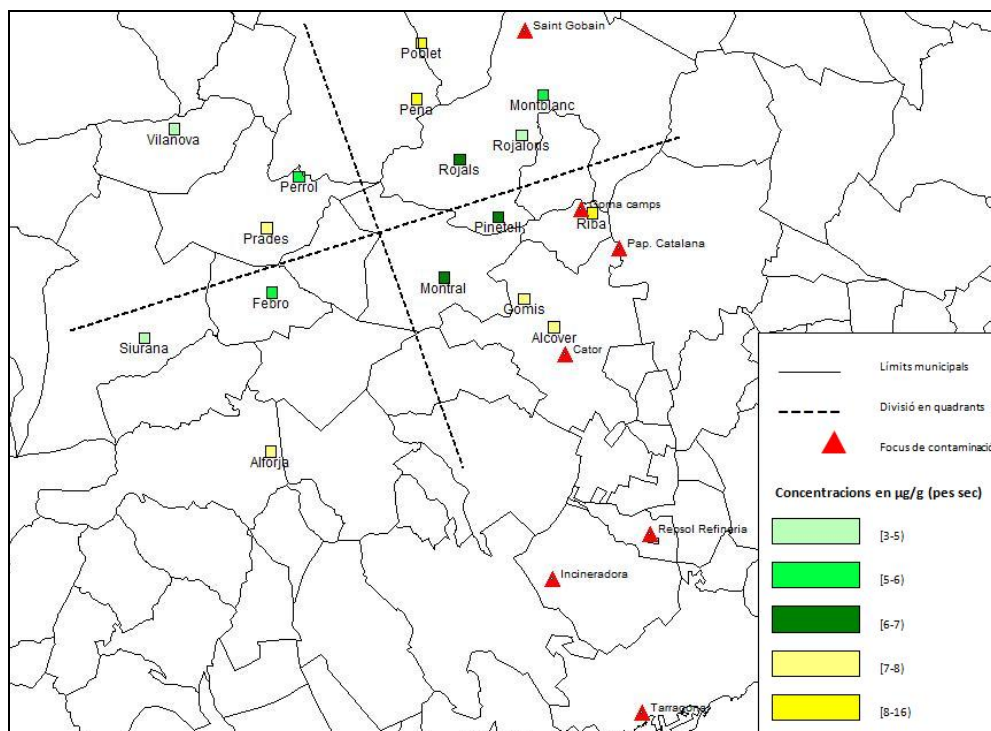


Fig. 34 Mapa amb la distribució de les concentracions de coure determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Hypnum cupressiforme*.

ZINC

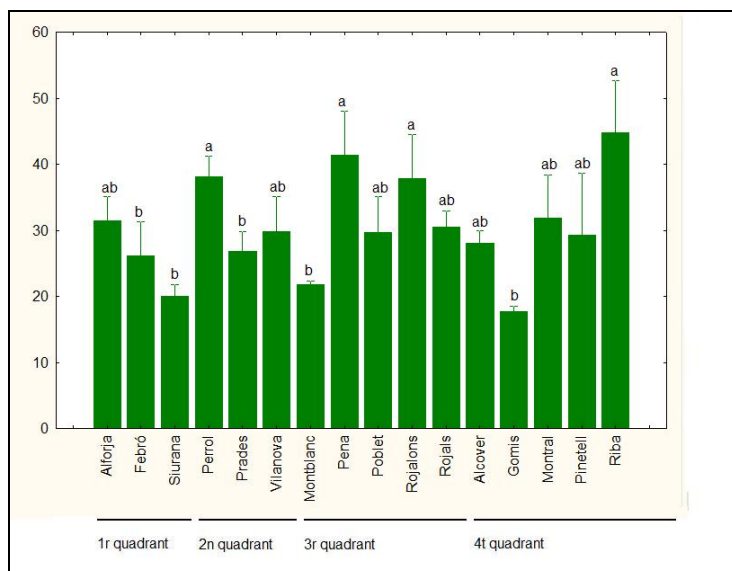


Fig. 35 Histograma amb les concentracions de zinc (µg/g pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

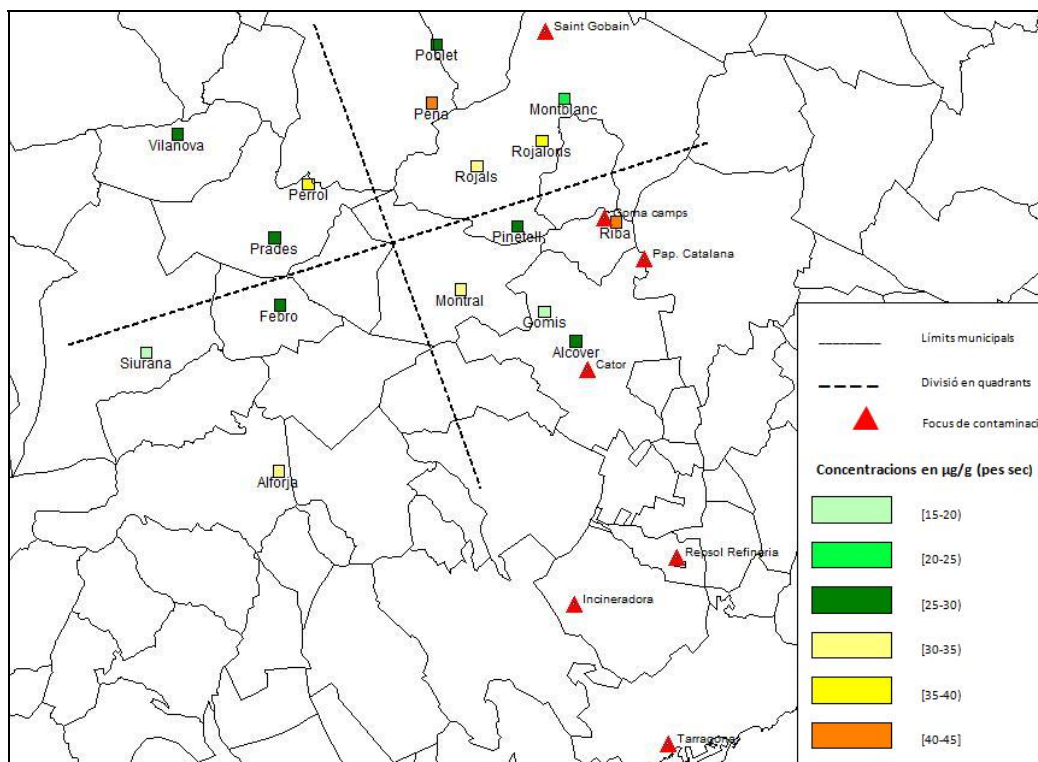


Fig. 36 Mapa amb la distribució de les concentracions de zinc determinades amb *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

El zinc té unes concentracions força homogènies tot i presentar varies diferències significatives entre els punts de mostreig. Ambdós bioindicadors coincideixen en el seu punts de màxima concentració: La Pena i La Riba. Les concentracions són similars per a líquens i molses en varis punts però són contradictòries en altres com Gomis o Rojalons. El zinc és un metall amb alta presència natural al sòl. S'ha trobat que presenta per *Xanthoria* distribucions homogènies i un coeficient de variància molt baix per a tots dos bioacumuladors. D'altra banda, cal destacar que per a *Hypnum* s'han trobat relacions significatives entre les concentracions dels punts de mostreig i les distàncies que presenten aquests respecte algunes empreses, les quals es té constància que varien emeten zinc. La distribució es manté homogènia probablement pel fet que les concentracions naturals de zinc són elevades i les emissions són baixes.

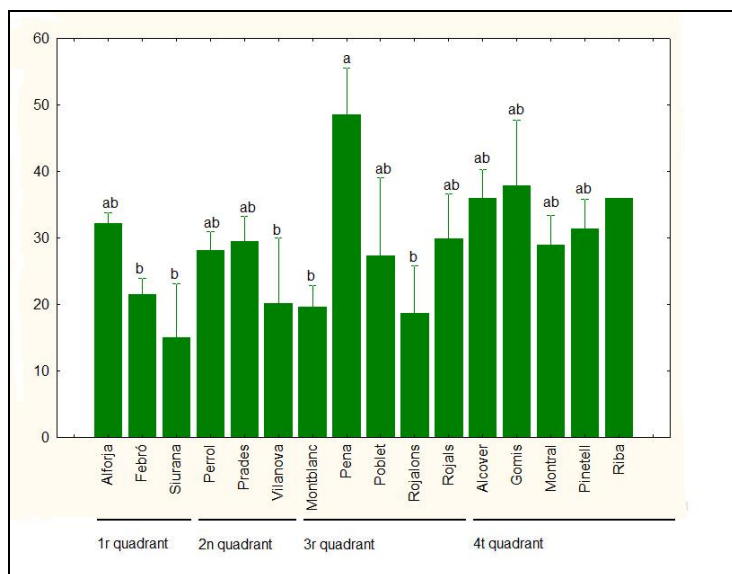


Fig. 37 Histograma amb les concentracions de zinc ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

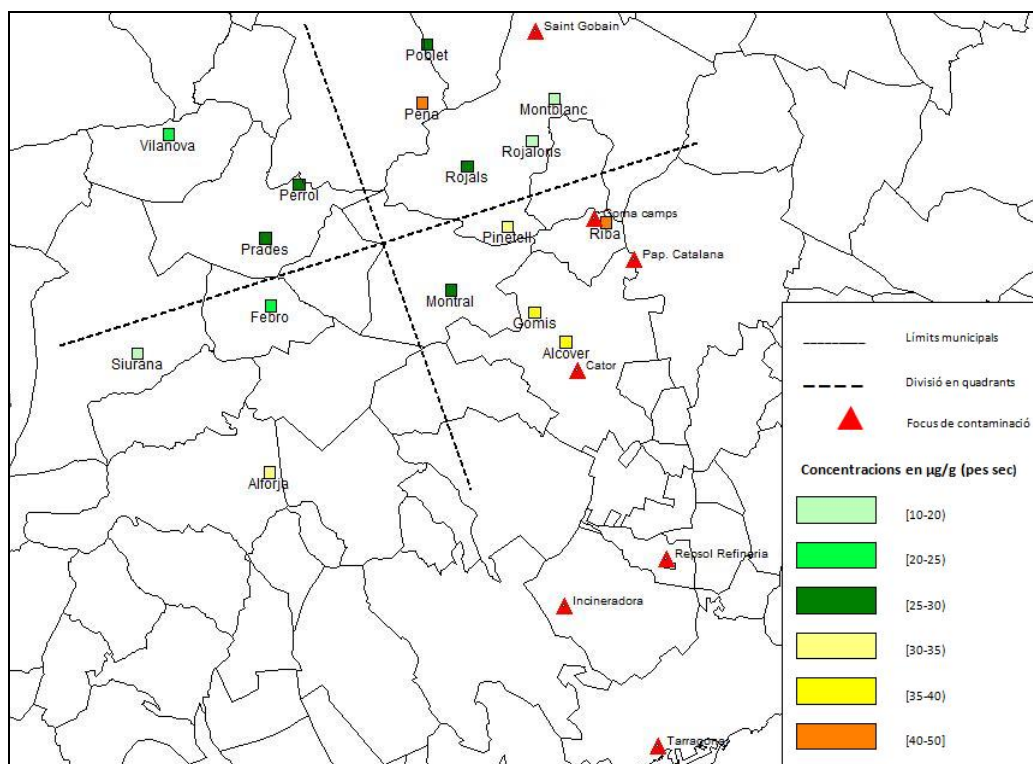


Fig. 38 Mapa amb la distribució de les concentracions de zinc determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Hypnum cupressiforme*.

ARSÈNIC

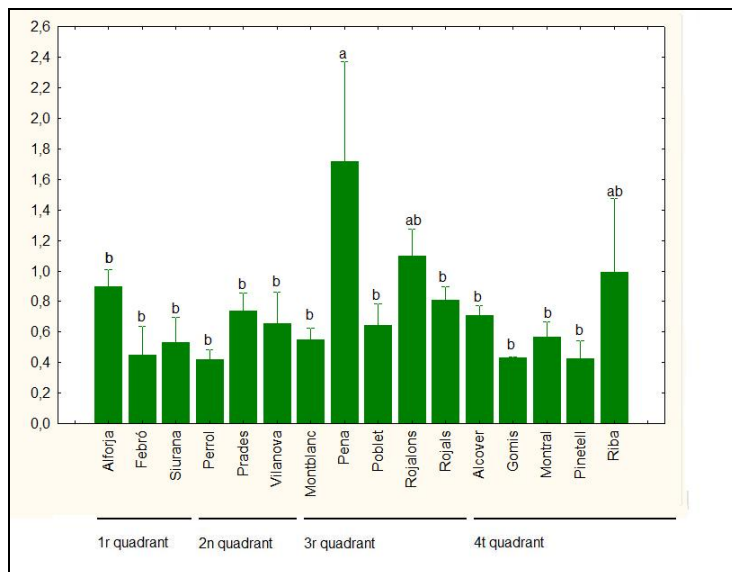


Fig. 39 Histograma amb les concentracions d'arsènic ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

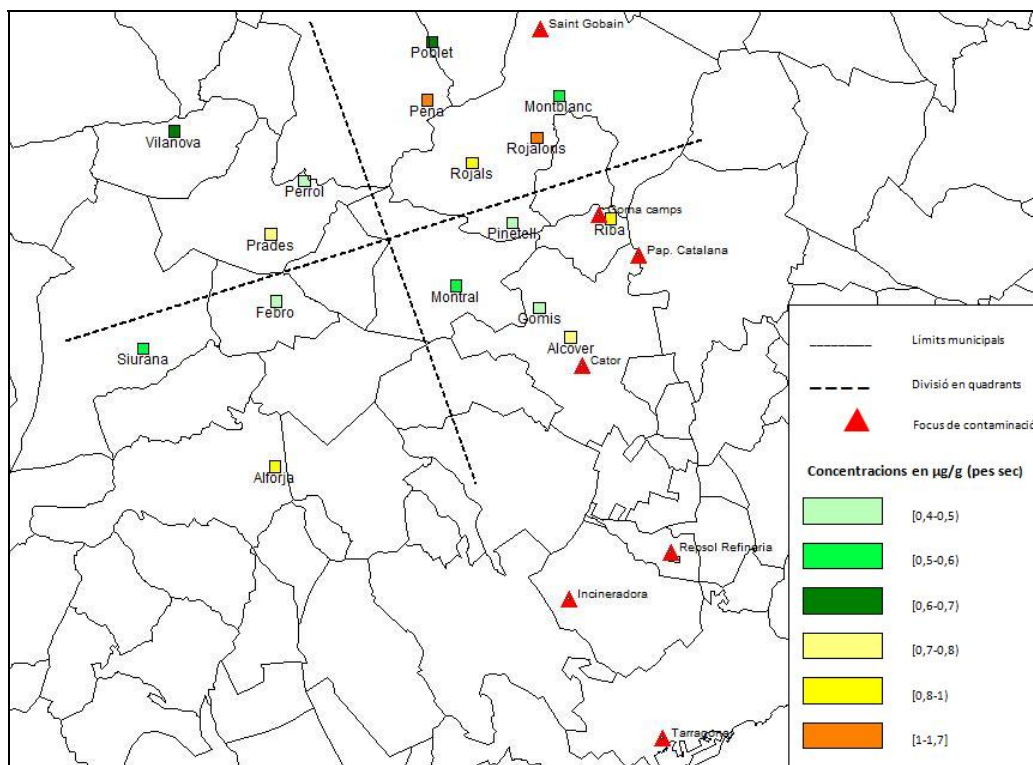


Fig. 40 Mapa amb la distribució de les concentracions d'arsènic determinades amb *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

L'arsènic té La Pena com a punt de màxima concentració per als dos bioindicadors. El líquen situa les concentracions més elevades en el 3r quadrant, mentre la molsa mostra concentracions més baixes en general que el líquen i té un mínim de molt baixa concentració a Poblet, que és molt proper a la Pena, fet estrany si tenim en compte que La Pena i Poblet estan molt propers geogràficament (a menys que es degui a un error de mesura de les concentracions). Apareixen contradiccions de nou en el 3r quadrant per part dels dos bioacumuladors: L'arsènic té el coeficient de variància més elevat de la molsa (taules 6 i 7) i presenta una distribució força homogènia si exceptuem el punt de mostreig de la Pena, que presenta una concentració clarament més elevada que la resta. Existeixen emissions d'arsènic per part d'una empresa propera a la Pena, però no s'ha trobat cap relació estadística, de manera que no es pot determinar cap patró de distribució clar. Els valors de concentració del líquen i la molsa presenten una relació significativa però que té una variabilitat alta, amb un valor de "adjusted R^2 " de 0,38.

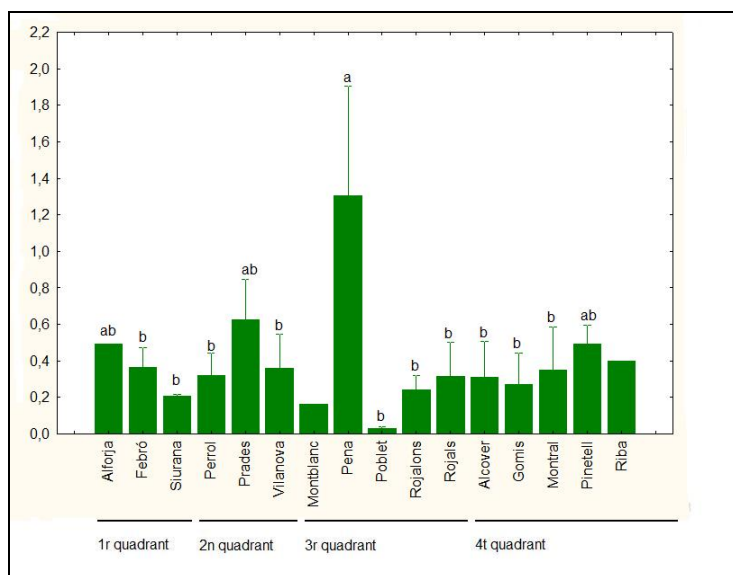


Fig. 41 Histograma amb les concentracions d'arsènic ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

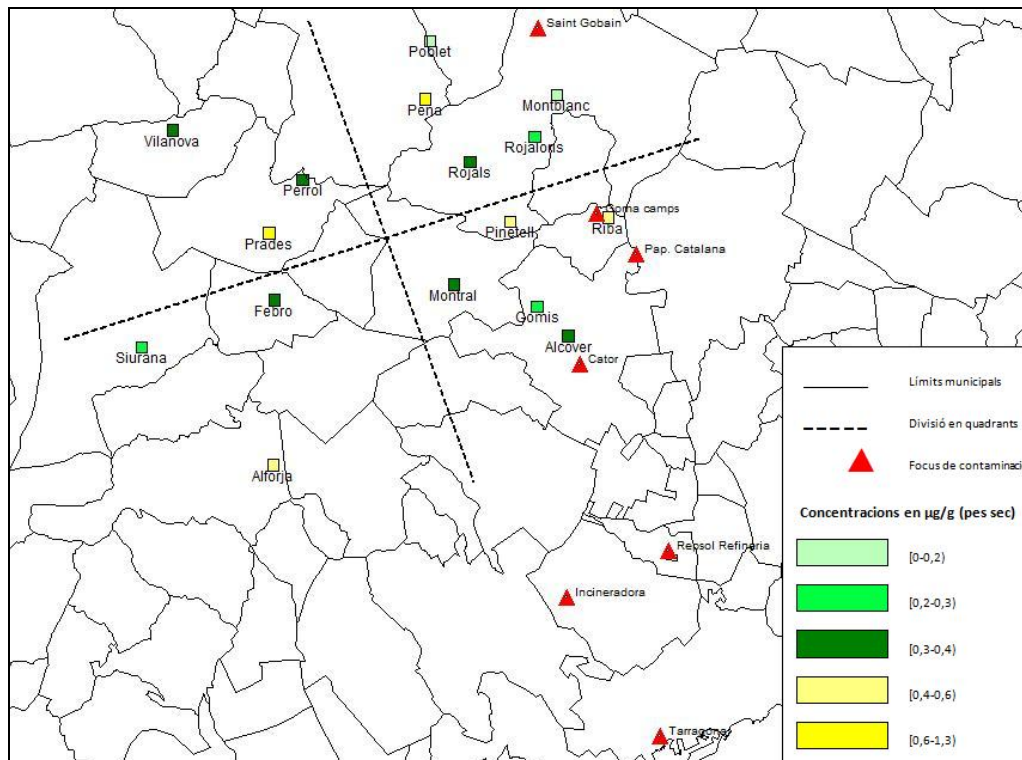


Fig. 42 Mapa amb la distribució de les concentracions d'arsenic determinades amb *Hypnum cupressiforme* a la zona d'estudi.

CADMI

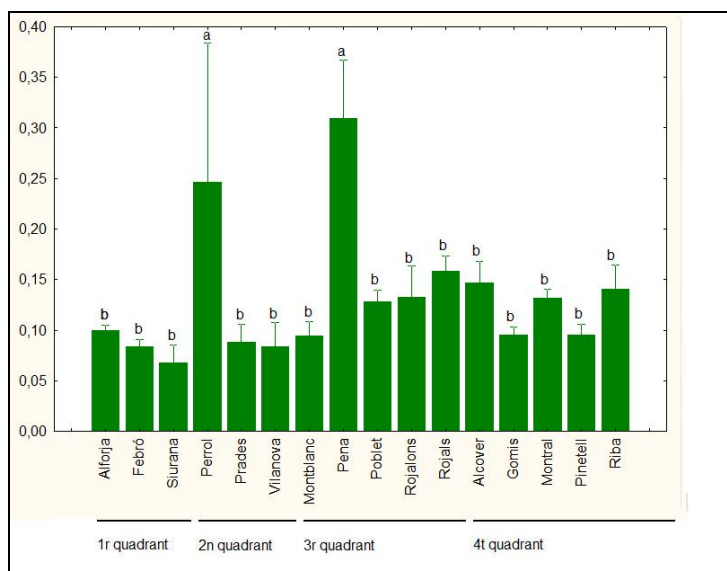


Fig. 43 Histograma amb les concentracions de cadmi (µg/g pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

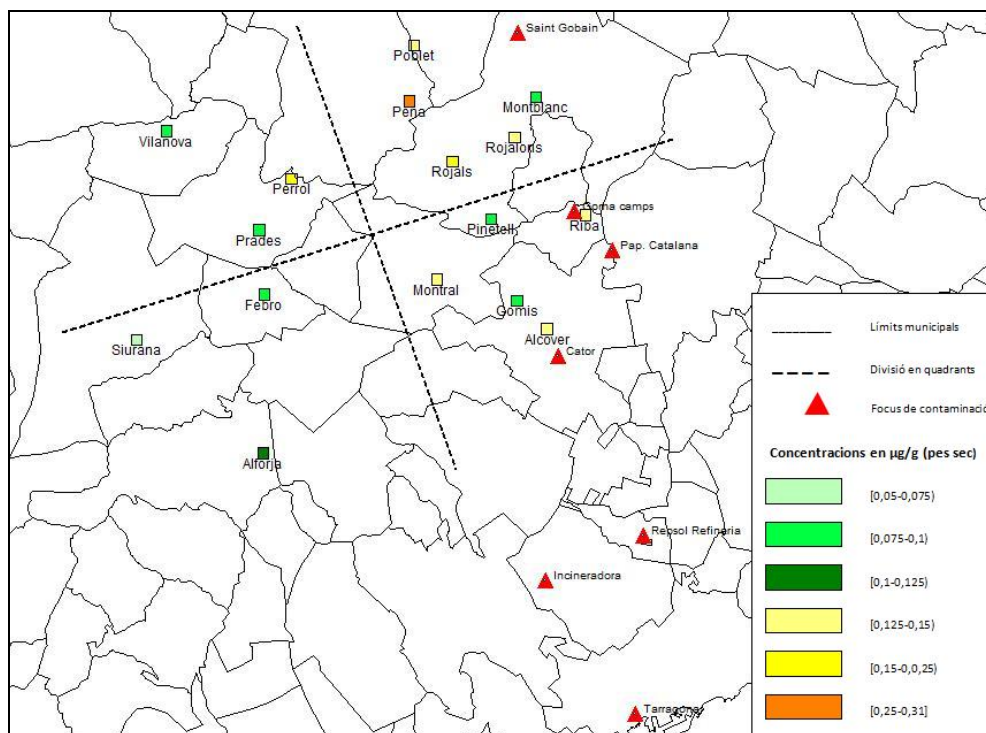


Fig. 44 Mapa amb la distribució de les concentracions de cadmi determinades amb *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

El cadmi presenta unes concentracions força homogènies sobre el territori per part dels dos bioindicadors, exceptuant el cas de la Pena, que és el punt de màxima concentració per ambdós. *Xanthoria* mostra una distribució homogènia a excepció de dos punts, que són geogràficament propers, la Pena i Perrol. *Hypnum* mostra també una de les concentracions més altes a la Pena, i presenta, en general, unes concentracions més elevades que *Xanthoria*, tot i que té un dels coeficients de variància més elevats per a *Hypnum*. Es té constància de tres empreses que emeten petites quantitats de cadmi a l'atmosfera però no s'han donat correlacions amb empreses en l'estudi de la distribució espacial.

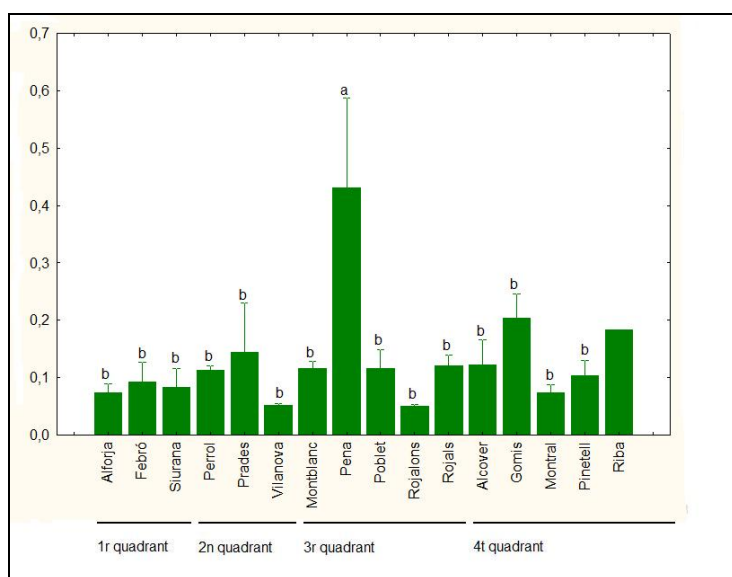


Fig. 45 Histograma amb les concentracions de cadmi ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

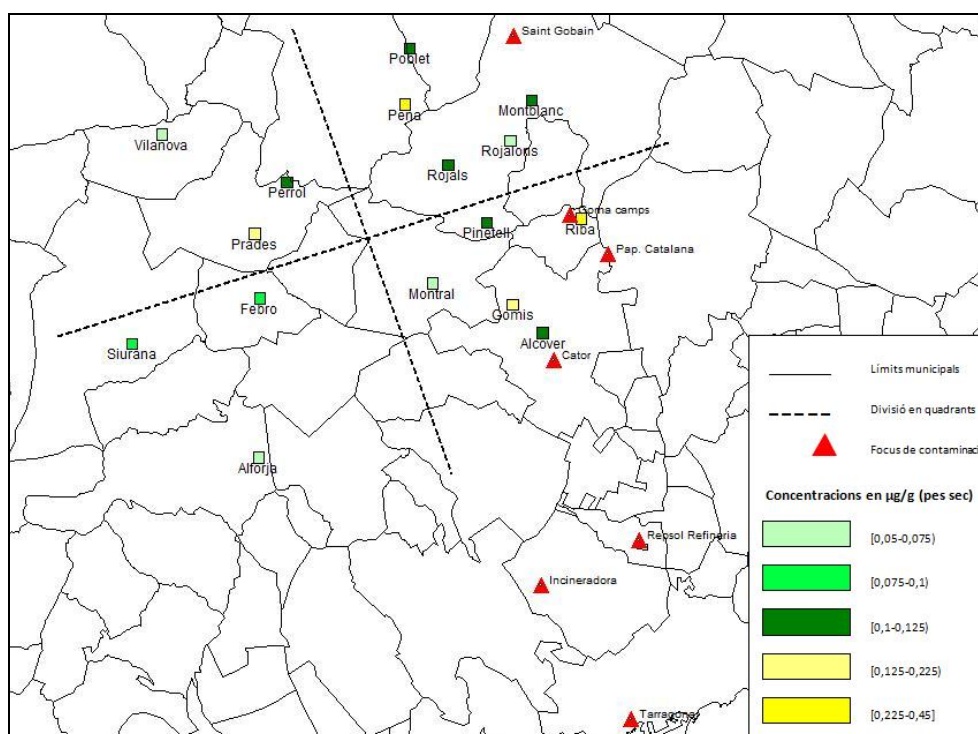


Fig. 46 Mapa amb la distribució de les concentracions de cadmi determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Hypnum cupressiforme*.

ANTIMONI

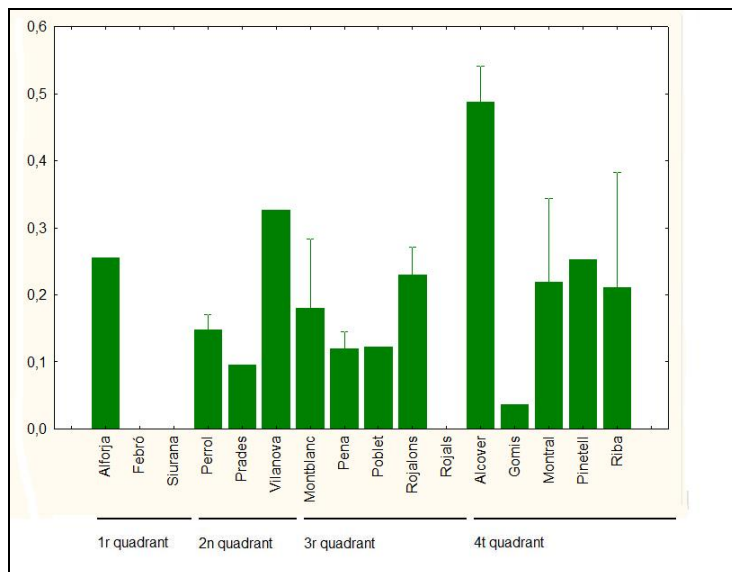


Fig. 47 Histograma amb les concentracions d'antimoni ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lleteres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

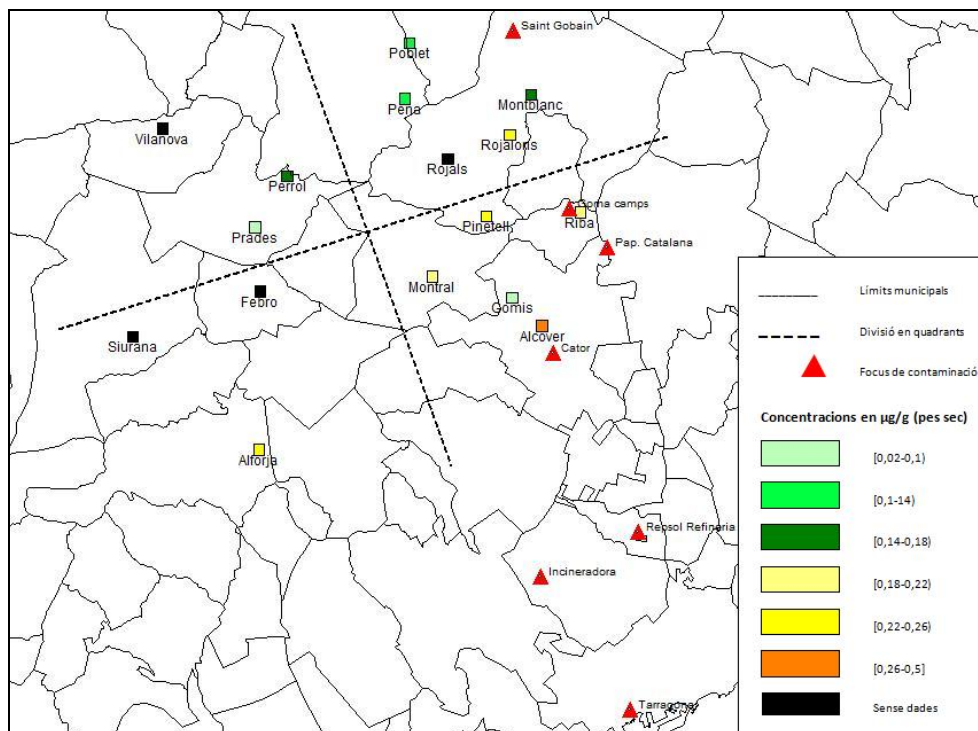


Fig. 48 Mapa amb la distribució de les concentracions d'antimoni determinades amb *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

En el cas de l'antimoni, la molsa presenta uns valors de concentració més elevats que el líquen, amb una variabilitat entre sub-punts alta però no hi ha hagut problemes de

detecció, fet que s'ha donat per a uns molts punts analitzats a partir del líquen, dels que no s'ha pogut determinar la concentració. (de color negre el en el mapa XY). L'antimoni presenta per ambdós bioindicadors una distribució espacial sense diferències significatives, i un coeficient de variància molt baix per a *hypnum*. D'altra banda, s'han trobat algunes relacions significatives entre les concentracions d'antimoni i la distància a algunes empreses, de les quals no es té dades sobre les seves possibles emissions d'aquest metall. Cal destacar que el líquen va tenir problemes de detecció d'aquest metall, mentre la molsa no en presenta cap i va oferir una bona resolució, indicant que potser és la millor opció per determinar concentracions d'aquest metall, a menys que existís un error no detectat durant el procediment de mostreig o de laboratori que afectés als resultats. Tenint en compte que les mateixes mostres que han tingut problemes de detecció en antimoni no presenten valors anòmals en les concentracions dels altres metalls, no es creu probable un error i es tendeix a pensar que la molsa és un millor bioacumulador d'antimoni, tot i que s'hauria d'investigar més profundament les causes dels errors de mesura en el líquen per poder-ho afirmar amb seguretat.

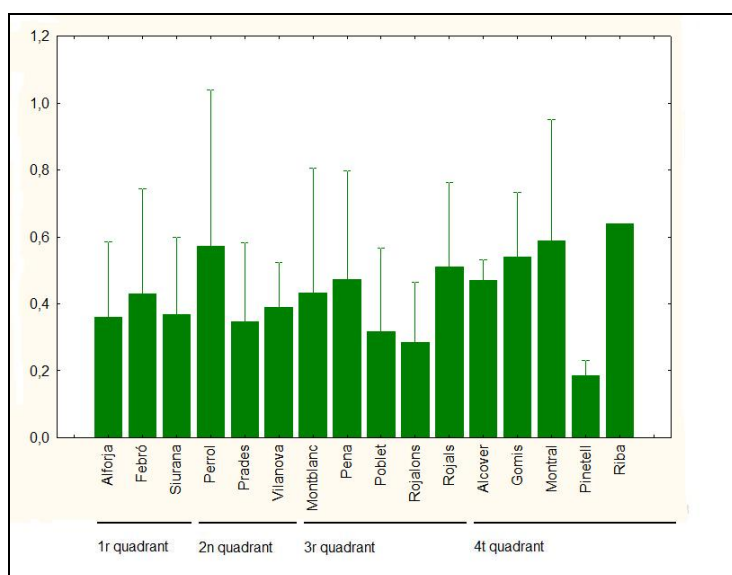


Fig. 49 Histograma amb les concentracions de antimoni ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

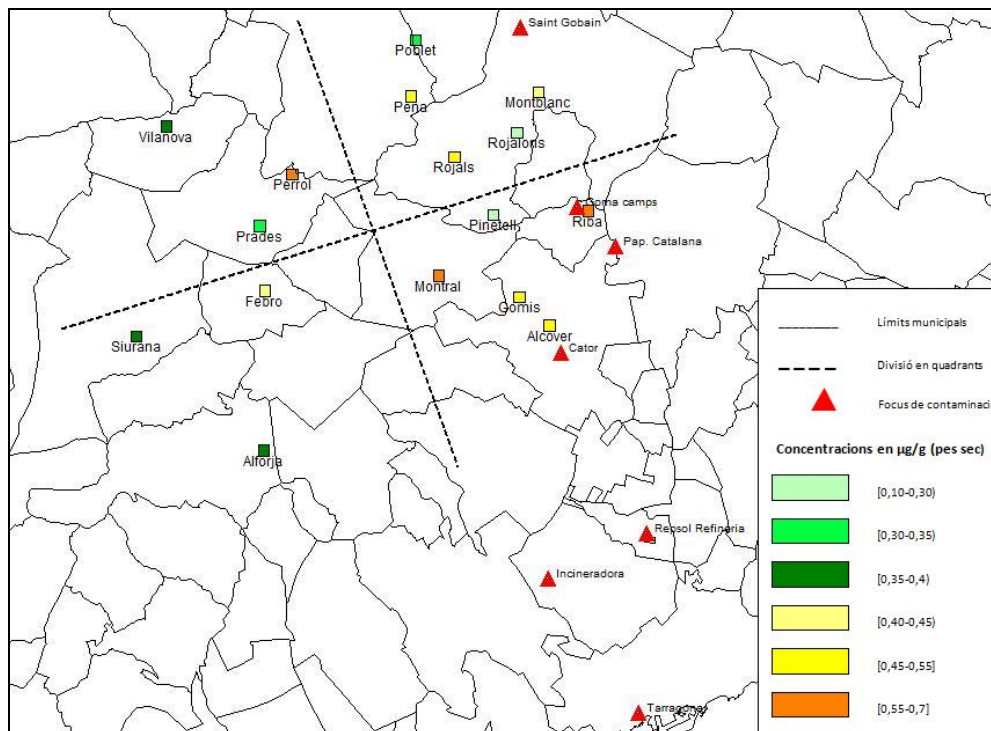


Fig. 50 Mapa amb la distribució de les concentracions de antimoni determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Hypnum cupressiforme*.

PLOM

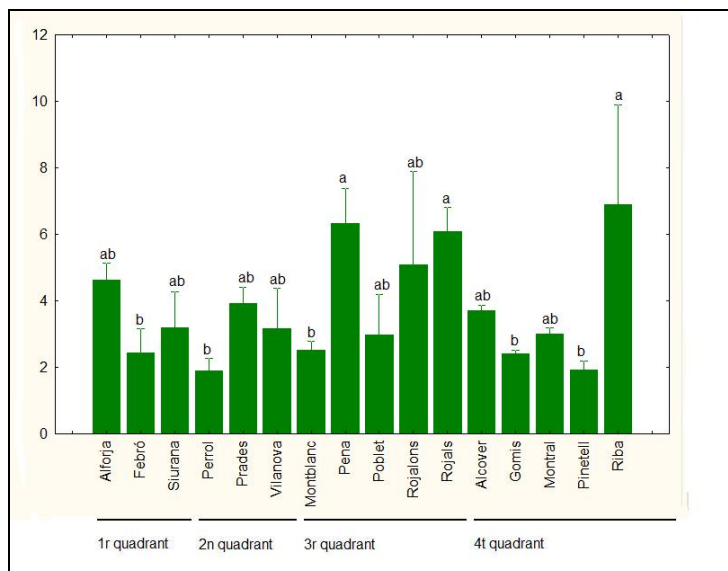


Fig. 51 Histograma amb les concentracions de plom (µg/g pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Xanthoria parietina*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració (p<0.05, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

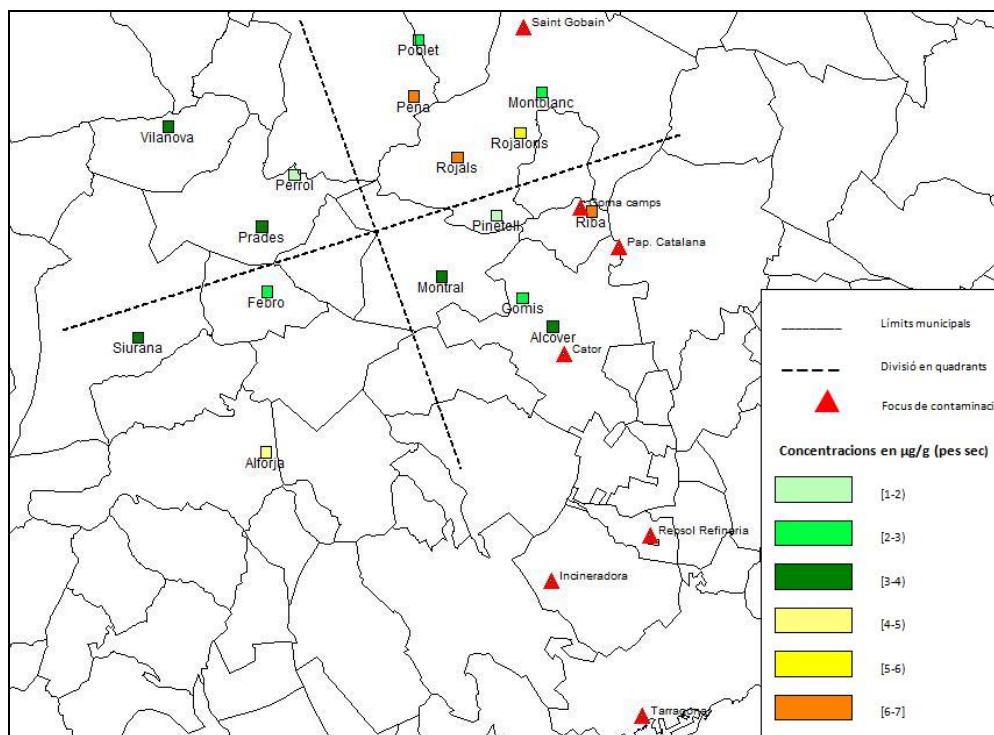


Fig. 52 Mapa amb la distribució de les concentracions de plom determinades amb *Xanthoria parietina* a la zona d'estudi.

El plom presenta per als dos bioindicadors el seu punt de màxima concentració a la Pena. El líquen presenta valors més elevats d'aquest metall en els punts que la molsa. Els punts de concentració alta per al líquen (Riba, Rojals, Rojalons) són dels que tenen concentració més baixa per a la molsa. Aquest metall presenta una distribució relativament homogènia en l'àrea d'estudi, exceptuant els punts de mostreig de la Pena i La Riba. El punt de mostreig de la Riba és molt proper a una fàbrica de paper i, probablement la contaminació per plom en aquest indret sigui deguda a aquestes emissions (la pol·lució és evident observant que la Riba presenta la riquesa de líquens més baixa de tots els punts de mostreig, taula 13). Uns altres punts amb alta concentració són Rojals i Rojalons, punts pròxims a les emissions de la fàbrica de vidre de Montblanc. Es creu que les concentracions de Montblanc no són tant elevades perquè es té constància que en aquest punt de mostreig hi ha un fort vent que va en direcció als punts de mostreig esmentats. La relació entre els bioindicadors no dóna significativa, fet que pot implicar que els bioindicadors tenen diferents mecanismes de captació o acumulació per aquest metall.

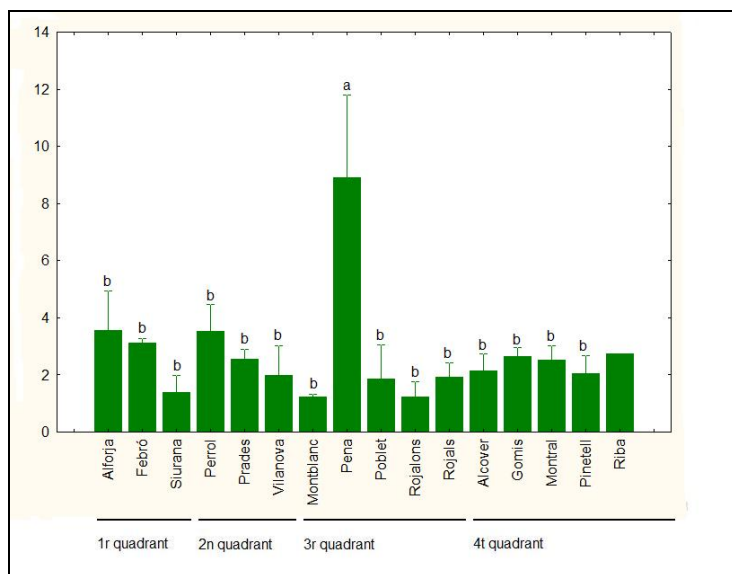


Fig. 53 Histograma amb les concentracions de plom ($\mu\text{g/g}$ pes sec) obtingudes amb el bioindicador *Hypnum cupressiforme*. Les barres d'error indiquen la desviació estàndard (confiança 95%) i les lletres que hi ha a sobre de les barres indiquen les diferències significatives entre els punts de concentració ($p < 0.05$, post-hoc Bonferroni test, ANOVA)

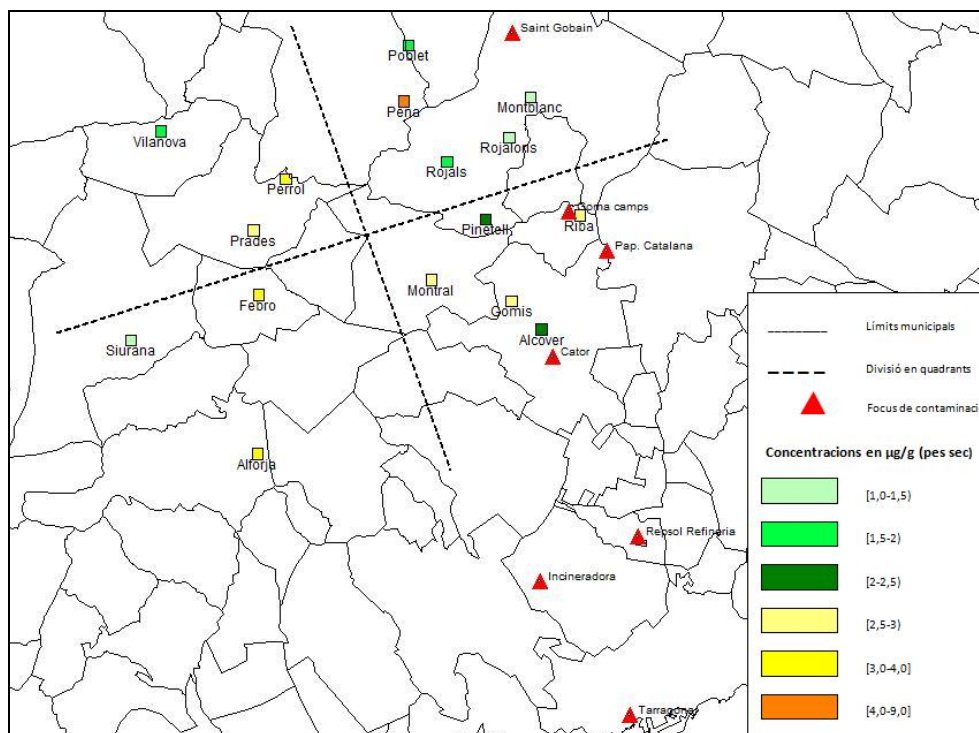
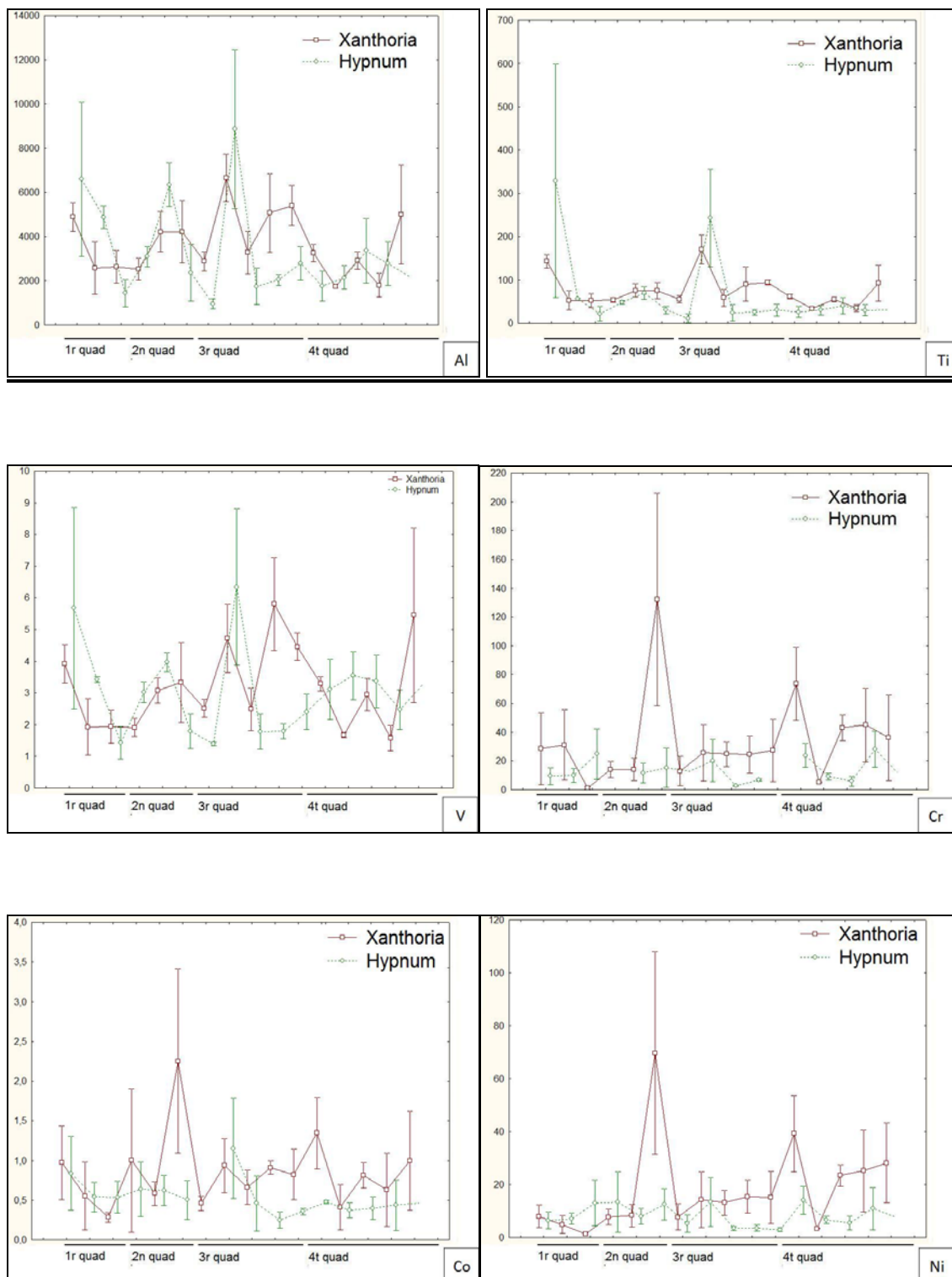


Fig. 54 Mapa amb la distribució de les concentracions de plom determinades a la zona d'estudi pel bioindicador *Hypnum cupressiforme*.

GRÀFICS DE COMPARACIÓ ENTRE ELS BIOINDICADORS



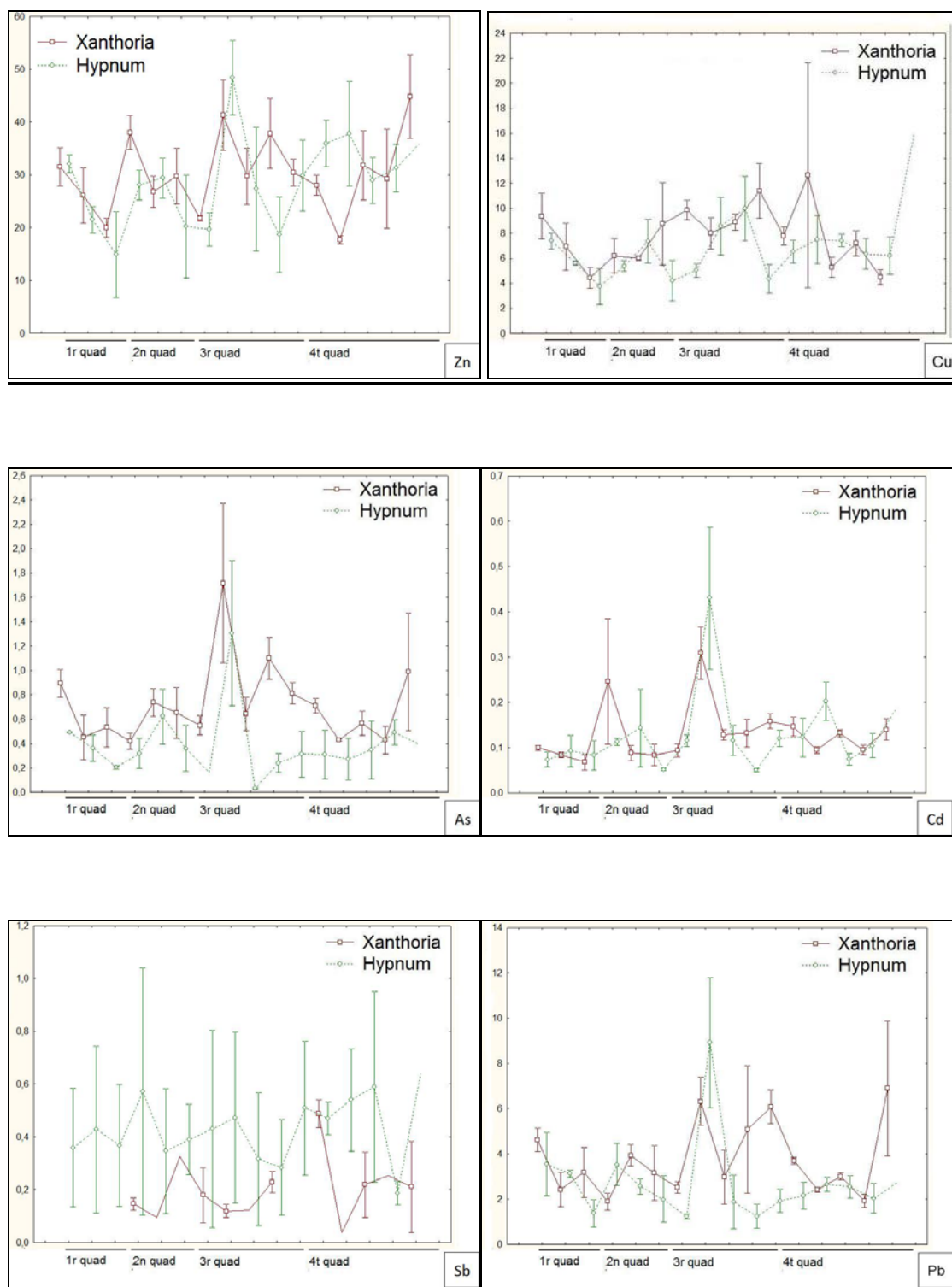


Fig 55. Gràfics de comparació dels valors de concentració obtinguts en els punts de mostreig pels bioindicators *Xanthoria parietina* (color vermell) i *Hypnum cupressiforme* (color verd). Els 4 quadrants representats són divisions fetes per facilitar la comparació dels valors i també es poden trobar en els altres mapes i taules.

En els gràfics situats sobre aquestes línies podem observar que, en general, les concentracions dels metalls en *Xanthoria parietina* són superiors a les de *Hypnum cupressiforme*. D'altra banda, cal remarcar que els bioindicators segueixen les

mateixes tendències en varis punts, exceptuant el tercer quadrant que gairebé sempre mostra diferències importants entre els valors obtinguts pel líquen i la molsa.

4.3.3. Relacions entre la riquesa d'espècies líquèniques i la contaminació atmosfèrica

Punt mostreig	Nombre de líquens per arbre	Riquesa
La Riba	3,93	7
La Febró	6,27	9
Rojals	6,22	9
Alcover	5,67	10
Alforja	5,60	10
Montral	7,93	10
Rojalons	5,87	10
Mas Gomis	7,07	11
Vilanova de Prades	7,87	11
Montblanc	7,73	12
El Pinetell	9,27	13
Poblet	9,14	13
La Pena	8,20	15
Prades	9,40	16
Siurana	10,33	18
Collet del Perrol	9,93	19

Taula 13. Taula amb les mitjanes (ordenades de més a menys en funció de la riquesa) del nombre de espècies diferents de líquens trobats en els arbres analitzats en els punts de mostreig, així com el nombre total d'espècies diferents (riquesa) trobades en cada punt de mostreig. Els dos valors mostrats es correlacionen entre si amb una R^2 ajustada del 77%.

A partir de les dades mostrades a la taula 13, es pot observar que els punts més propers als focus de contaminació presenten unes riqueses i un nombre de líquens per arbre molt inferiors als punts més aïllats i que es van considerar inicialment més verges. Existeixen varis estudis en els quals es valora la riquesa d'espècies líquèniques trobades com una dada més per la interpretació dels resultats^{69,70}. Aquestes mesures poden ser útils per valorar les concentracions de metalls pesants trobades, ja que, tenint en compte que les fonts antropogèniques de metalls pesants són també fonts d'altres contaminants als que els líquens són sensibles (NO_x , SO_x), ens pot indicar si els valors de concentració trobats són deguts a fonts antropogèniques o a fonts naturals. Potser un bon exemple seria el punt de La Pena: Els valors relativament elevats d'aquest punt de mostreig són d'alumini, titani, zinc (elements propis del sòl), cadmi, plom i arsènic. Existeixen dues fonts a la vora de poblet que tenen un alt contingut en metalls, que provenen de un petit rierol que es

forma a la carena on està situat el punt de mostreig de la Pena. Aquest fet, juntament amb haver trobat una riquesa elevada de líquens, fa pensar que una part important de l'elevada concentració de metalls té origen natural. Un altre possible factor de contaminació seria la fàbrica de vidre situada a Montblanc, força propera (fet que explicaria les elevades concentracions de plom, i en menor mesura l'arsènic i el cadmi). El cas del punt de mostreig de la Riba, també és il·lustratiu, ja que és molt proper a una paperera, i mostra les riqueses per punt i per arbre més baixes de tot l'estudi. Aquest fet ens pot fer pensar, per tant, que les concentracions elevades de plom trobades en *Xanthoria parietina* estan directament relacionades amb aquesta fàbrica. Un fet que cal tenir en compte a l'hora de fer aquestes valoracions, però, és que existeixen varis factors que poden influir en la riquesa de líquens en un punt o en un arbre, tals com la humitat, l'alçada o el tipus de vegetació, que no són homogenis entre els diferents punts d'aquest estudi.

4.4. Valoració dels mètodes de bioindicació emprats:

Després d'analitzar els valors de concentració de metalls i els patrons de distribució mostrats per *Xanthoria parietina* i *Hypnum cupressiforme* es fa la valoració general que els resultats han sigut prou precisos i fiables:

- Els valors mitjans de deposició atmosfèrica de metalls pesants obtinguts s'han pogut contrastar satisfactòriament amb els d'altres estudis de plantejament similar, fet que indica que els procediments seguits han sigut correctes.
- El sistema de determinació de la deposició atmosfèrica de metalls pesants emprats han permès estudiar una zona que hauria sigut molt complicada d'analitzar amb mètodes físico-químics, demostrant ser una opció fiable per a zones aïllades i de difícil accés.
- S'han trobat nombrosos casos en què els dos bioindicadors coincidien en valorar un mateix punt de mostreig com el que tenia la presència més elevada d'un dels elements metàl·lics analitzats. D'altra banda, s'ha de reconèixer que amb les dades disponibles, no es pot fer una caracterització precisa dels patrons de distribució, encara que es fa la valoració que la riquesa líquènica o les relacions entre les concentracions obtingudes i la distància als focus de contaminació han mostrat, en determinades ocasions, resultats d'interès.
- Les relacions existents entre els metalls determinats per a cada bioindicador coincideixen en alguns casos entre la molsa i el líquen, sobretot en el cas de l'elevada correlació existent entre el crom i el níquel (trobad també en altres estudis, sent un fet més que indicaria que els resultats obtinguts són satisfactoris). D'altra banda, cal tenir en compte que els mecanismes de captació i acumulació dels metalls, tractant-se d'espècies que són de diferents divisions (un és un briòfit i l'altre és més proper als fongs) fa evident que existeixen diferències morfològiques importants, i la captació i acumulació de

metalls es fa a partir de mecanismes diferents i que en ocasions són difícils de comparar entre ells.

- La part de tal·lus líquènic analitzada probablement representi un espai de temps similar a les parts analitzades de la molsa, ja que els valors obtinguts no presenten diferències gaire grans entre ells (cal tenir molt en compte el factor citat abans: els mecanismes de captació i acumulació no són del tot iguals). Si mirem més detalladament les diferències trobades entre els valors determinats pels bioindicadors, es fa evident que el líquen presenta, per a la majoria de metalls i de punts de mostreig, unes concentracions lleugerament més elevades que la molsa, exceptuant el cas de l'antimoni en què la molsa té unes concentracions més elevades que el líquen.
- Així com per al líquen es va prendre la precaució de mostrejar a una alçada d' 1,2 metres per tal d'evitar els efectes de contaminació del sòl, en la molsa no es van poder emprar els factors d'enriquiment del sòl, que ens haurien permès aïllar l'influència dels sòls sobre les concentracions obtingudes en les molses, ja que hauria representat una quantitat de treball superior als objectius d'un projecte de fi de carrera.
- El fet que avui dia encara no estigui disponible un sistema de comparació fiable entre els bioindicadors i les mesures fisicoquímiques limita molt la comparació dels resultats obtinguts.

5. CONCLUSIONS

Un cop feta la discussió sobre els resultats, es poden extreure les següents conclusions:

- Els bioindicadors *Xanthoria parietina* i *Hypnum cupressiforme* han corroborat que són uns instruments eficaços per a la mesura de les concentracions de metalls pesants, ja que els valors obtinguts en el present estudi s'han pogut contrastar i han estat similars als d'altres estudis. Així mateix, s'han evidenciat correlacions entre les emissions dels metalls pesants més importants en la zona d'estudi i les concentracions d'aquests metalls en els tal·lus de *Xanthoria parietina* i *Hypnum cupressiforme*.
- Ambdós bioindicadors han permès mostrejar un territori que no hauria estat possible d'analitzar amb estacions convencionals de detecció de metalls pesants, tant pel seu elevat cost, com per la localització dels punts de mostreig. Això indica que aquests bioacumuladors estan entre les millors opcions per determinar les concentracions de metalls pesants quan aquestes s'han de dur a terme en zones forestals o aïllades de l'àmbit urbà.
- L'ús de dos diferents mètodes de bioindicació (liquen i molsa) implica que les diferents espècies acumulen els metalls pesants amb ratios diferents. Es fa palès, doncs, que és necessari usar mètodes de calibratge i, a nivell general, millorar els mètodes de comparació entre les espècies bioindicadores així com entre els bioindicadors i les mesures fisicoquímiques, ja que aquestes mancances són les que disminueixen el potencial i la utilitat d'aquest tipus d'estudis, en no poder-se equiparar les concentracions obtingudes amb els valors de legislació sobre la contaminació atmosfèrica per metalls pesants.
- S'ha corroborat que la riquesa de líquens està vinculada a les concentracions de contaminació atmosfèrica, ja que els punts més propers a focus de contaminació importants presentaven una riquesa líquènica més baixa que els punts que es trobaven allunyats dels focus de contaminació considerats.
- S'ha observat que, deixant de banda els nombrosos motius que poden influir en els valors de les concentracions, el sistema emprat per mesurar metalls pesants amb el liquen obté concentracions més elevades que el sistema que usa la molsa. D'altra banda, en aquest estudi, també s'ha observat que per determinar les concentracions d'antimoni, la molsa ha ofert uns resultats molt més acurats que el liquen. Cal destacar, també, que la recol·lecció de la molsa és molt més senzilla i ràpida que la del liquen, característica que seria un dels principals punts a favor del seu ús.
- S'ha determinat que a les Muntanyes de Prades existeixen unes concentracions de metalls pesants similars a les d'altres zones mostrejades mitjançant aquests mètodes, exceptuant el crom i el níquel, que presenten concentracions clarament més elevades que els valors habituals, i el plom que

mostra uns nivells relativament baixos. A partir de càlculs estadístics, s'han pogut relacionar alguns dels focus de contaminació potencials amb les concentracions dels metalls pesants esmentats.

- Tot i que la zona d'estudi era de petites dimensions, s'han trobat molts punts que presentaven diferències significatives, respecte d'altres, en les seves concentracions de metalls. Aquest fet podria indicar que una zona, tot i ser petita, pot mostrar diferències importants en les concentracions de metalls pesants. Normalment, els estudis sobre deposició atmosfèrica de metalls pesants es fan en àrees molt més extenses i es tendeix a fer mapes que extrapolen els valors entre punts que estan a grans distàncies entre si, pràctica que després d'aquesta experiència no es recomanaria com a una pràctica fiable.
- La determinació dels nivells generals de contaminació (mitjanes i medianes dels valors obtinguts en els punts de mostreig) han mostrat precisió, i també s'han mostrat força coincidències entre els dos bioindicadors a l'hora de localitzar els punts amb concentració més extremes de determinats metalls pesants. Però, per determinar distribucions espacials amb més eficàcia, es necessitarien més dades, tals com temperatura i règim de vents en els punts de mostreig i en els focus de contaminació (per tal de poder predir millor el comportament dels contaminants), així com la determinació dels factors d'enriquiment, (per tal de conèixer quina és la influència de la composició del sòl en les concentracions obtingudes: això permetria aïllar el principal component de les fonts naturals de metalls pesants). Totes aquestes determinacions ens permetrien conèixer molt millor quina és la contaminació antropogènica real.
- Respecte al mètode científic seguit en aquest estudi, es considera que ha estat força acurat, però també es considera que es podrien fer millores, tals com mesurar les distàncies entre els petits focus locals (carreteres, sobretot) i els punts de mostreig, utilitzar només un gènere o espècie d'arbre. Un major nombre de rèpliques o de subpunts de mostreig també milloraria la resolució de les dades, així com el fet d'augmentar el nombre de blancs i el nombre de patrons en les digestions hauria fet més robustes les dades de l'estudi.

6. PROPOSTES DE MILLORA

Els resultats obtinguts en aquest estudi es consideren satisfactoris. D'altra banda, això no significa que no quedi marge per a la millora. A continuació es proposen algunes mesures que haurien millorat els resultats i la comprensió de la situació actual de la deposició atmosfèrica de metalls pesants a les Muntanyes de Prades:

- El líquen presenta, per a la majoria de metalls i de punts de mostreig, unes concentracions més elevades que la molsa, alhora que en determinades ocasions, ni tan sols existeixen relacions significatives entre els valors de concentració obtinguts en els punts de mostreig per part dels dos bioindicadors. Això pot ser degut a varis factors, alguns dels quals es podrien solucionar canviant aspectes de la metodologia de mostreig:
 - a. El sòl és una font important de metalls i es pot mesurar amb èxit la seva influència a través dels factors d'enriquiment. Emprant aquest mètode es podria determinar millor la font de procedència de les concentracions i faria més equiparable la molsa i el líquen, ja que ambdós mètodes prendrien precaucions per separar l'influència que pot tenir el sòl en els resultats.
 - b. En el medi natural, existeixen multitud de variables que no podem controlar, i que tenen un efecte directe sobre la deposició i distribució de contaminants, fet que afecta als valors de concentració obtinguts. Per al líquen, es va intentar homogeneïtzar al màxim variables com l'alçada de l'arbre, el grau d'inclinació del tal·lus i el seu diàmetre. Es va anotar les diferents espècies arbòries mostrejades, però probablement s'hauria d'haver mostrejat solament els líquens trobats sobre una espècie (o gènere) determinada, per reduir la variabilitat que es pot derivar de la diferent escorrentia superficial, tipus de capçada i el tipus de fulla (caduca o perenne) que existeix entre les espècies arbòries i que afecta directament a la deposició i comportament dels metalls pesants. En quant a la molsa, es va tenir en compte l'inclinació i el fet que no tingués canòpies d'arbre a sobre. Es podria considerar que en funció del lloc trobat, la molsa pot captar diferents concentracions de metalls, ja que no trobarem el mateix comportament per als metalls, per exemple, en un camp d'oliveres abandonat que un bosc de pi blanc. Tractant les dades, s'han trobat algunes relacions entre el tipus d'arbre emprat durant el mostreig i les concentracions, però tenint en compte que l'ús del sòl i l'espècie d'arbre estan molt relacionats (les oliveres estaven en camps abandonats, les alzines en boscs...) és difícil per a un treball com aquest fer una valoració adequada dels resultats obtinguts. És per aquest motiu que es creu que seria més fiable (tot i que es limitaria en certa manera les àrees a estudiar) mostrejar sempre els bioindicadors presents en el mateix tipus d'arbre (líquen) o bosc (molsa)

- c. El fet que avui dia encara no estigui disponible un sistema de comparació fiable entre els bioindicadors i les mesures fisicoquímiques dificulta molt la tasca de validació de les concentracions i els patrons espacials de immissió. Per tant, una darrera proposta de millora seria trobar la manera d'establir equivalències entre els resultats obtinguts per bioindicadors i els resultats obtinguts per mètodes físico-químics.

Els mètodes de laboratori usats han seguit les indicacions de varis estudis i l'assessorament expert del Dr. Jordi Sardans, autor de varies publicacions científiques relacionades amb l'anàlisi de components traça en biomasses. Es considera que el mètode seguit ha estat correcte i acurat, però fent una revisió crítica, es valora que els resultats obtinguts haurien estat més acurats si s'haguessin introduït algun dels següents canvis:

- Introduir en les digestions àcides dues mostres de patró i dues mostres de blanc, en comptes d'una, ja que la fiabilitat de les dades hauria sigut més elevada.
- Utilitzar un mètode diferent de ICP-MS per determinar les concentracions de mercuri de les mostres, ja que aquesta tècnica presenta problemes a l'hora d'analitzar aquest metall.

7. CRONOGRAMA

CRONOGRAMA		2007				2008																								2009											
		Octubre				Febrer				Març				Abril				Maig				Setembre				Octubre				Novembre				Desembre				Gener			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4				
Proposta de projecte	Recerca de direcció per fer el projecte																																								
	Recerca d'informació per poder definir el projecte																																								
Disseny de l'estudi	Recerca d'informació sobre metalls i bioindicadors																																								
	Selecció de la zona d'estudi																																								
	Disseny general del projecte: objectius																																								
	Disseny del mostreig																																								
	Disseny de l'anàlisi química																																								
	Selecció de focus potencials de contaminació																																								
	Mostreig	Simulacres de mostreig i reunió material necessari																																							
Mostreig de <i>Xanthoria parietina</i> i <i>Hypnum cupressiforme</i>																																									
Completació del mostreig																																									
Determinació de la riquesa líquènica																																									
Tractament de les mostres i anàlisi química	Reunió del material necessari																																								
	Neteja, assecament, trituració de les mostres recollides																																								
	Digestió de les mostres																																								
	Ànlisi amb ICP-MS																																								
Anàlisis de les dades i tractament estadístic	Conversió dels valors a ppm, resta de blancs, comprovació patrons, eliminació outlayers																																								
	Estadístiques bàsiques i comparació amb altres estudis																																								
	Recerca de diferències significatives entre punts																																								
	Test de variables (alçada, inclinació, sp. arbre, ús del sòl..)																																								
	Relació entre els focus de contaminació i les concentracions																																								
	Anàlisi espacial																																								
Redacció	Redacció de la memòria																																								

8. PRESSUPOST

PRESSUPOST DEL PROJECTE

Total en euros

Recursos humans

Transport	174,15
Allotjament	147,98
Dietes	154,57
Salari	4870
Salari persona ajudant	560

Recursos materials

Fungible (paper, impressions, consum energètic..)	157,44
Material (guants làtex, bosses paper, brúixola, GPS..)	96,85
Anàlisi laboratori ICP-MS	285,54

IMPORT

6446,53

16% IVA	1031,44
---------	---------

TOTAL

7477,96€

9. BIBLIOGRAFIA

1. Apunts de l'assignatura Salut Ambiental, de la llicenciatura de Ciències Ambientals, impartida per Maria Sala Serra i Cristina Villanueva.
2. Repetto M. Ed. Toxicologia avanzada. Madrid: Diaz de Santos, 1995.
3. Tena G. Importancia del análisis toxicológico forense. XII Jornadas Médico-Forenses Españolas. 1985.
4. Xia Yi-Ming, 1996 Trace elements in health and diseases. Biomed Environ Scien; 9: 130-136.
5. Al-Saleh IA, Al-Doush I, 1996. Sequential multielement analysis of Cd, Cr, Ni, and Pb in human tissues by Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Bull Environ Contam Toxicol; 57: 511-516.
6. Cole P, Green L, Lash T L, 1999. Lifestyle determinants of cancer among danish mastic asphalt workers. Regulatory Toxicol Pharm; 30: 1-8.
7. Shukla VK, Singh S, 1998. Biliary heavy metal concentrations in carcinoma of the gall bladder: case-control study. BMJ; 317: 1288-1289.
8. Cornelis R, Borguet F, De Kimpe J, 1993. Trace elements in medicine. Analytica Chimica Acta; 283: 183-189.
9. González MM.. Elementos traza en biopatología y neuropsicología. Ed MAPFRE Madrid, 1996.
10. Goyer RA. Toxic effects of metals. En: Klaassen CD (ed) Casarett and Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons. McGrawHill, New York, 1996..
11. Savory J, Wills MR Trace metals: essential nutrients or toxins. Clin Chem 1992; 38: 1565-1573.
12. Barregard L, Svalander C, Schütz A, 1999. Cadmium, mercury, and lead in kidney cortex of the general swedish population: a study of biopsies from living kidney donors. Environ Health Perspect; 197: 867-871.
13. Behne D, Hammel C, Pfeifer H, et al, 1998. Speciation of selenium in the mammalian organism. Analyst; 123: 871-873.
14. Ibañez N, Montoro R, 1996. Trace element food toxicology: an old and ever growing discipline. Critical reviews in Food Science and Nutrition; 36:299-320.
15. Ballester F, Tenías JM, Pérez-Hoyos S. Efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud: una introducción. Rev. Esp. Salud Pública 1999.Marzo-Abril.
16. Barman SC, Bhargava SK. 1997. Accumulation of heavy metals in soil and plants in industrially polluted fields. Ecological I Environm Imp Ass;289-314.
17. Sandstead H, Requirements and toxicity of essential trace elements, illustrated by zinc and copper. Am J Clin Nutr 1995; 61: 621S-4S.
18. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (consulta en línea, desembre 2008) http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_toxfaqs.html

19. Lenntech Inc (consulta en línea, desembre 2008)
<http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm>
20. Alcira Nesse, Graciela Garbossa, Gladys Pérez, Daniela Vittori, Nicolás Pregi, 2003. ALUMINIO: ¿CULPABLE O INOCENTE? Revista Química Viva Vol2 N° 1.
21. Emsley, John ,2001. *Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements*. Oxford: Oxford University Press. pp. pp. 451–53.
22. Michael C. Newan and Michael A. Unger. *Fundamentals of Ecotoxicology*. 27-30. Boca Ratón, FL. Lewis publishers, 2003.
23. Hoffman. *Handbook of Ecotoxicology*.381. Boca Ratón, FL.Lewis publishers, 1995
24. Izco, J. Botánica. 311. Madrid: Mc Graw Hill, 2004
25. Eurobionet (consulta en línea, gener 2009) <https://www.uni-hohenheim.de/eurobionet/kurzindex.html>
26. Nimis PL, Lazzarin A, Lazzarin G, Skert N.2000 Biomonitoring of trace elements with lichens in Veneto (NE Italy). *Sci Total Environ*; 255:97–111.
27. Wolterbeek B., 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environ Pollut*;120:11–21.
28. Cislighi C, Nimis PL. Lichens, air pollution and lung cancer. *Nature* 1997;387:463–4.
29. Ferretti M, Brambilla E, Brunialti G, Fornasier F, Mazzali C, Giordani P, Nimis PL. Reliability of different sampling densities for estimating and mapping lichen diversity as a bioindicator of environmental quality. *Environ Pollut* 2004;127:249–56.
30. Frati L, Brunialti G, Loppi S. Problems related to lichen transplants to monitor trace element deposition in repeated surveys: a case study from central Italy. *J Atmos Chem* 2005;52(3):221–30.
31. Manning WJ, Feder W. *Biomonitoring air pollutants with plants*. Barking: Applied Science Publishers; 1980. 142 pp
32. Nimis PL, Castello M, Perotti M. Lichens and sulphur dioxide pollution in La Spezia_Northern Italy.. *Lichenologist* 1990;22_3.:333]334.
33. Giordani P, Brunialti G, Alleteo D. Effects of atmospheric pollution on Lichen Biodiversity (LB) in a Mediterranean region (Liguria, NWItaly). *Environ Pollut* 2002;118:53–64.
34. Brown, D.H., Brown, R.M., 1989. Reproducibility of sampling for element analysis using bryophytes. In: Lieth, H., Markert, B. (Eds.), *Element Concentration Cadasters in Ecosystems*. VCH, Weinheim,pp. 55–62.
35. Bargagli, R., Brown, D.H., Nelli, L., 1995. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution* 89, 169–175.
36. Schmid-Grob, I., Thoni, L., Hertz, J., 1992. Applicability of the moss *Hypnum cupressiforme* Hedw. for biomonitoring of heavy metals(Eds.) *Science and Technology Letters*, Northwood, pp. 153–161.

37. Izco, J. Botánica. 291-297. Madrid: Mc Graw Hill, 2004
38. Herpin, U., Markert, B., Weckert, V., Berlekamp, J., Friese, K., Siewers, U., Lieth, H., 1997. Retrospective analysis of heavy metal concentrations at selected locations in the Federal Republic of Germany using moss material from a herbarium. *Sci. Total Environ.* 205, 1-12.
39. Fernández, J.A., Rey A., Carballeira A., 2000. An extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis. *Sci. Total Environ.* 254, 31-44
40. Carballeira, A., Couto, J.A., Fernández J.A., 2002. Estimation of background levels of various elements in terrestrial mosses from Galicia (NW Spain). *Water Air Soil Poll.* 133, 235-252
41. Sardans, J., Peñuelas, J., 2005. Trace element accumulation in the moss *Hypnum cupressiforme* Hedw. And the trees *Quercus ilex* L. and *Pinus halepensis* Mill. in Catalonia. *Chemosphere* 60, 1293-1307
42. Wallace, A., J.W. Cha Kinnear and E.M. Romney, 1980. Effect of washing procedures on mineral analyses and their cluster analyses for orange leaves. *J. Plant Nutr.*, 2 (1&2), 1-9.
43. Ross, H.B., 1990. On the use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for estimating atmospheric trace metal deposition. *Water, Air Soil Poll.*, 50, 63-76.
44. Fernández, J., Rey, A., Carballeira, A. An extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis. *The Science of the Total Environment* 254_2000.31]44
45. Fernández, J.A., Carballeira, A. 2002. Biomonitoring of metal deposition in Galicia (NW Spain) with mosses; Factors affecting bioconcentration. *Chemosphere* 46, 535-542
46. Herpin, U., Berlekamp, B., Markert, B., Wolterbeek, B., Grodzinska, K., Siewers, U., Lieth, H., Weckert, V., 1996. The distribution of heavy metals in a transect of the three states the Netherlands, Germany and Poland, determined with the aid of moss monitoring. *The Science of the Total Environment* 187, 185–198.
47. Sarret G, Manceau A, Cuny D et al. Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environ Sci Technol* 1998;32:3325]3330.
48. Garty J. Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application. *Crit Rev Plant Sci* 2001;20:309–71.
49. Nieboer E, Richardson DHS. Lichens as monitors of atmospheric deposition. In: Eisenreich J, editor. *Atmospheric pollutants in Natural Waters*. Ann Arbor Science Publications; 1981. p. 339–88.
50. Sloof, J.E., Wolterbeek, H.Th., 1991. National trace-element air pollution monitoring survey using epiphytic lichens. *Lichenologist* 23, 139–165.
51. Bari A, Rosso A, Minciardi MR, Troiani F, Piervittori R. Analysis of heavy metals in atmospheric particulates in relation to their bioaccumulation in explanted *Pseudevernia furfuracea* thalli. *Environ Monit Assess* 2001;69:205–20.
52. Tyler G. Uptake, retention and toxicity of heavy metals in lichens. A brief review. *Water Air Soil Pollut* 1989;47:321–33.

53. Garty J, Galun M, Fichs S, Zisapel N. Heavy metals in the lichens *Caloplaca aurantia* from urban, suburban and rural regions in Israel_a comparative study.. Water Air Soil Pollut 1977;8:171]197.
54. Olmez, I., Cetin Gulovali, M., Gordon, G.E., 1985. Trace element concentrations in lichens near a coal-fired power plant. Atmospheric Environment 19, 1663–1669.
55. Bargagli R, Barghigiani C, Siegel BZ, Siegel SM. Accumulation of mercury and other metals by the lichen, *Parmelia sulcata*, at an Italian mine site and a volcanic area. Water Air Soil Pollut 1989;45:315]327.
56. Bargagli R, Focardi S. Preliminary data on heavy metals in surface soil and macrolichens of North Victoria Land. In: Battaglia B, Bisol PM, Varotto V, editors. Proceedings of the Antarctic Biology Padova. Italia: Edizioni Universitarie Pavatine, 1992:227]234.
57. Poblet A, Scagliola M, Vodopivec C, Curtosi A, Marcovecchio J. 1994 *Usnea aurantiacoatra*: un organismo integrador de metales pesados transportados atmosféricamente en ecosistemas de altas latitudes? III Jorn. Comunic. Sobre Invest. Antarticas, DNArIAA, 397-400.
58. Poblet A, Andrade S, Scagliola M et al. The use of epilithic Antarctic lichens_ *Usnea aurantiacoatra* and *U. antarctica*. to determine deposition patterns of heavy metals in Shetland Islands, Antarctica. Sci Total Environ 1997;207:187]194.
59. Giralt, M. Esteve, M.G. Lliquens Epífits i Contaminació Atmosfèrica a la Plana i les Serralades Litorals Tarragonines. Barcelona. Institut d'Estudis Catalans, 1996
60. Thomson, J.W., 1949. The Teloschistaceae of Wisconsin-Papers on Wisconsin Lichens III. Am. Midland Naturalist. JSTOR
61. Wirth, V. 1980. Flechtenflora. Ökologische Kennzeichnung und Bestimmung der Flechten Südwestdeutsch-lands und angrenzender Gebiete. Verlag Eugen Ulmer Stuttgart. 478 pp.
62. Nimis P.L., Andreussi S., Pittao E, 2001. The performance of two lichen species as bioaccumulators of trace metals. The Science of the Total Environment 275. 43_51
63. Muntanyes de Prades, Enciclopèdia catalana (consulta en línia, desembre 2008) http://www.enciclopedia.cat/fitxa_v2.jsp?NDCHEC=0052526
64. Fisher PJ, Proctor MCF. Observations on a season's growth in *Parmelia caperata* and *P. sulcata* in South Devon. Lichenologist 1978;10:81_89.
65. ICP Vegetation pag 15 Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005) Harry Harmens, David Norris and the participants of the moss survey
66. Guia de líquenes epífits. Calatayud, V., Sanz, M.J., Sánchez. Organismo Autónomo de Parques Nacionales. 1991
67. Apunts d'ecologia de l'assignatura Ecologia Aplicada, de la llicenciatura de Ciències Ambientals, impartida per Anselm Rodrigo i Àngela Ribas.

68. Bettinelli M, Spezia S, Bizzarri G. Trace element determination in lichens by ICP-MS. *At Spectr* 1996;17:133–41.
69. Brunialti, G., Frati, L., 2007. Biomonitoring of nine elements by the lichen *Xanthoria parietina* in Adriatic Italy: A retrospective study over a 7-year time span. *Science of the Total Environment* 387. 289–300
70. Scerbo R, Possenti L, Lampugnani L, Ristori T, Barale R, Barghigiani C. Lichen (*Xanthoria parietina*) biomonitoring of trace element contamination and air quality assessment in Livorno Province (Tuscany, Italy). *Sci Total Environ* 1999;241:91_106

10. ANNEXES

10.1. Taules comparació

10.2. Taules mostreig completades

10.3. Taules de concentracions per punt de mostreig

10.1. Taules de comparació de metodologies de mostreig de varis estudis equiparables al present treball.

XANTHORIA PARIETINA											
Article(any)	Àrea estudi	Km ² /punt de mostreig	extensió parcel·les	núm rèpliques	Sp. Arbre	alçada respecte terra	Inclinació	tamany líquen	tamany mostra presa	Distància focus	precaucions
Brunalti (2007) 9 elements	1940 Km ²	38	?	5	Tilia spp. (no totes les mostres del mateix arbre)	1,5-2m	menys de 10°	més de 5 cm	?	?	Arbres no malmesos ni irregulars
Sardans (1999) parmelia vs others	?	?	?	15	Quercus ilex	Part alta de la canopia	menys de 45° (de branques)	5-8 cm (parmelia)	?	40km BCN	Tal·lus no malmesos ni en contacte amb altres organismes
Nimis (2001) parmelia vs Xanthoria	?	?	max 200m2	10 o més	Diferents	més de 1.2 m	?	?	2-3mm exteriors (1 any aprox)	?	
Bargagli (2002) hypnum i parmelia	2000 Km ²	91	50x50m	5-7?	Quercus ilex (mostres de 5-7 arbres)	1.5-2m	?	?	usa 3-4 mm exteriors	?	300m de cases i carreteres principals. Per fer prediccions, es va anotar la flora liquenica de la zona
Estudi prades (2008) Hypnum i Xanthoria	36,83 Km ²	2,3	50x50m	entre 5 i 10 rèpliques	El mínim d'espècies possible.	mínim 1,2 m	Màxim 20°	mínim 4 cm per cada un dels costats.	Agafar des del límit exterior fins als primers apotecis.	Respectar una distància d'almenys 500 metres respecte els focus principals...	Tenir en compte les precaucions de tots, afegint les de Hawksworth i Rose: Arbres amb edats similars (entre 50-100 cm)//El màxim d'arbres possibles i verticals//El millor és utilitzar arbres relativament aïllats que no formin boscos.

HYPNUM CUPRESSIFORME										
Article	Àrea estudi	km2/ punt de mostreig	extensió parcel·les	núm repliques	Inclinació	tamany mostra presa	Distància focus	Orientaci ó	Tipus de terra	precaucions
Bargagli (2002) hypnum i parmelia	2000Km2	91	50x50m	?	?	5g	?	?	?	No protegides per canopies d'arbre o arbusts. Mostres de la mateixa edat: 2 anys
Sardans (2005) Hypnum vs. Q.ilex	?	?	50x50m	7 mostres, agafades de manera aleatòria.	No ho diu, però diu explica estar a dalt de tot de turons.	?	Té en compte les distàncies respecte focus (BCN)	Ho té en compte en arbres xo en molses no queda clar	Té en compte el el tipus de roca mare (bedrock type?)	300 m de ciutats,indústries i carreteres, 100 m de cases o carrers. Altura entre 400 i 500 m. Té en compte vents dominants.
Carballeria (2002) Deposition hypnum	150.000 Km2	1119	50x50m	5 a 10	?	?	?	?	?	Fa referència al protocol marcat pel European Heavy Metal Survey. Molses el màxim de lluny dels arbres.
Fernandez (2000) Deposition galicia	29.000 km2	386	50x50m	5						Prefereix netejar amb aigua encara que perdi elements per no tenir contaminació.Segueix mateix protocol
Estudi Prades (2008)	36,83 km2	2,3	50x50m (com marca el European Heavy Metal Survey)	3 rèpliques per subpunt es considera suficient (3 subpunts x punt)	Inclinació no superior a 20°	Per les analítiques es necessita 0,1-0,15g de pes fresc. Mostrejant un tros gran és suficient.	Es té en compte per ubicar els punts de mostreig	Es va tenir en compte en alguns mostrejo s però es va acabar desestim ant.	No es va tenir en compte a priori.	European Heavy Metal Survey

10.2.Exemples de taules de mostreig completades

Xanthoria parietina

Punt de mostreig	Sub-punt (50x50m)	Data (Dia i hora)	Coordenades (UTM)	Alçada respecte el mar (m)	Breu descripció del punt mostreig	Direcció del vent al punt	Rèpliques	Sp. Arborea	Alçada respecte el terra(m)	Inclinació (°)	Diàmetre líquen (cm)	Orientació
ROTALONS	1 033	02-05-08 12:39	0344780 4579223 ±3	670	Poble abundant autòcamp plantat carrers estancats	?	1	Ametller	1,5m	10°	5x4	E
							2	Olea	2m	10°	5x3	N
							3	Figuera	1,2	0°	6x4	E
							4	Olea	1,3	0°	6x6	SW
							5	Olea	1,6	0°	4x4	N
							6	Ametller	1,2	✓	4x4	NW
							7	Ametller	1,4	✓	✓	W
							8					
							9					
							10					
	034 2	14:00 02-05-08	0344614 4579025 ±4	674	"		1	Ametller	1,9	10°	5x3	SW
							2	Olea	1,8	20°	4x4	SW
							3	Olea	1,8	10°	4x4	SW
							4	Olea	1,3	10°	4x5	SE
							5	Olea	1,2	20°	7x5	SE
							6	Quercus	1,4	10°	7x5	NW
							7	Quercus	2,8/1	10°	5x5	NW
							8	Quercus	2,8/1	0°	6x4	NW
							9					
							10					
	3		0344744 4579399 ±2	689	"		1	Ametller	1,9	20°	7x5	SW
							2	Figuera	4,2	20°	6x5	N/E
							3	Olea	1,8	0°	5x4	E
							4	Olea	1,7	0°	8x8	E
							5	Olea	2	10°	5x4	N/O
							6					
							7					
							8					
							9					
							10					
Arbres verticals i no malmesos ni irregulars// Tal·lus no malmesos ni en contacte amb altres organismes// A 300 metres d'indústries i carreteres principals i a 100 metres de cases i carrers // Arbres amb edats similars (50-100 cm de diàmetre)// Evitar arbres en fons de vall o carenes// Millor arbres aïllats que no arbres que pertanyin a boscos.												

Punt de mostreig	Sub-punt (50x50m)	Data (Dia i hora)	Coordenades (UTM)	Alçada respecte el mar (m)	Breu descripció punt mostreig	Direcció del vent al punt	Rèpliques	Sp. Arborea	Alçada respecte el terra (m)	Inclinació (°)	Diàmetre líquen (cm)	Orientació
PRADES	1 NO ARQUITAT GPS	03/05/08 16.15	0332845 4574886 ± 3m	1013m	Roures Alzina i pins esclerifolis Muy probable		1	Roures	2m	10°	5x4	SE
							2	Alzina	1.7	0°	5x5	SW
							3	Alzina	1.7	10°	6x6	SW
							4	Alzina	1.8	15°	6x5	SW
							5	Alzina	1.9	10°	4x4	SW
							6	Roures	2.0	0°	6x6	
							7	Roures	2.1	0°	5x5	
							8	Roures	2.1	0°	5x5	
							9					
							10					
	2 043	03/05/08 17.37	0332854 4574836 ± 4m	992m	Idem		1	Roures	1.9	20°	4x4	SE
							2	Roures	1.7	0°	5x5	SE
							3	Roures	1.3	10°	4x4	SW
							4	Roures	1.8	20°	5x5	SW
							5	Roures	1.4	20°	5x5	SW
							6	Roures	1.7	0°	4x4	SE
							7	Roures	1.5	10°	4x4	SW
							8	Roures	1.7	20°	4x4	
							9	Roures	2.0	15°	5x4	
							10	Roures	1.7	0°	5x5	
	3 044	03/05/08 18.40	0333012 4574889 ± 4m	1006m	Bosc Alzina Roures Muy probable		1	Roures	1.6	0°	4x4	SW
							2	Roures	1.7	10°	4x4	SE
							3	Roures	1.4	10°	5x5	SE
							4	Roures	2	10°	6x6	SW
							5	Roures	2	10°	4x4	SW
							6	Roures	2.2	0°	4x4	
							7	Roures	1.8	20°	5x4	
							8	Roures	1.4	20°	4x4	
							9	Alzina	1.5	0°	5x5	
							10	Alzina	2.3	10°	6x6	

Arbres verticals i no malmesos ni irregulars// Tal·lus no malmesos ni en contacte amb altres organismes// A 300 metres d'indústries i carreteres principals i a 100 metres de cases i carrers // Arbres amb edats similars (50-100 cm de diàmetre)// Evitar arbres en fons de vall o carenes// Millor arbres aïllats que no arbres que pertanyin a boscos.

Hypnum cupressiforme

Punt de mostreig	Sub-punt (50x50)	Rèpliques	Inclinació (°)	Orientació	Tipus de sòl/roca mare
POBLET	1	1	0°	N	
		2	10°	N	
		3	0°	NW	
	2	1	0°	N	
		2	10°	NE	
		3	0°	N	
	3	1			
		2			
		3			
LA PENA	1	1	20°	N	
		2	20°	N	
		3	20°	NW	
	2	1	20°	NE	
		2	0°	E	
		3	40°	NE	
	3	1	0°	N	
		2	10°	N	
		3	0°	N	
COGULLONS (bollet al Parroel)	1	1	0°	N	
		2	0°	N	
		3	10°	N	
	2	1	0°	NE	
		2			
		3	0°	N	
	3	1	10°	N	
		2			
		3	0°	NW	
No protegides per canopies d'arbre o arbusts//300 m enllà de ciutats,indústries i carreteres. 100 m enllà de cases o carrers.					

Punt de mostreig	Sub-punt (50x50)	Rèpliques	Inclinació (°)	Orientació	Tipus de sòl/roca mare
VILANOVA de PRADES	1	1	10°	NE	
		2	10°	N	
		3	10°	NE	
	2	1	10°	NW	
		2	20°	NE	
		3	20°	N	
	3	1	10°	NE	
		2	0°	N	
		3	0°	NW	
PRADES	1	1	0°	NE	
		2	10°	N	
		3	10°	NE	
	2	1	10°	NW	
		2	10°	NE	
		3	15°	NE	
	3	1	20°	NW	
		2	10°	NW	
		3	10°	NE	
LA FERRÚ	1	1	40°	NE	20° N
		2	20°	NE	10° N
		3	20°	NW	
	2	1	0°	NW	
		2	10°	NW	
		3	0°	NW	
	3	1	10°	NW	
		2	10°	NW	
		3	20°	N	

No protegides per canopies d'arbre o arbusts//300 m enllà de ciutats, indústries i carreteres, 100 m enllà de cases o carrers.

10.3. Taules de concentracions per punt de mostreig

XANTHORIA PARIETINA												
Punts de mostreig	Alumini	Titani	Vanadi	Crom	Cobalt	Niquel	Coure	Zinc	Arsènic	Cadmi	Antimoni	Plom
Alcover	3261,67	61,47	3,29	73,85	1,34	39,26	12,66	28,06	0,71	0,15	0,49	3,70
Alforja	4892,63	143,41	3,92	28,56	0,97	8,01	9,38	31,51	0,89	0,10	0,26	4,62
La Febró	2588,83	53,14	1,93	31,18	0,55	4,93	6,93	26,12	0,45	0,08		2,42
Mas Gomis	1747,74	33,69	1,68	5,25	0,41	3,41	5,31	17,71	0,43	0,09	0,04	2,41
Montblanc	2890,99	55,31	2,52	13,05	0,46	7,79	9,87	21,78	0,55	0,09	0,18	2,52
Montral	2931,18	54,94	2,95	42,93	0,82	23,43	7,22	31,83	0,56	0,13	0,22	3,01
La Pena	6656,98	170,73	4,73	25,70	0,94	14,24	8,04	41,32	1,72	0,31	0,12	6,31
El Pinetell	1804,49	34,93	1,57	45,00	0,63	25,22	4,49	29,28	0,43	0,10	0,25	1,92
Poblet	3280,16	58,86	2,48	24,81	0,66	13,15	8,89	29,75	0,64	0,13	0,12	2,98
Perrol	2531,74	53,83	1,91	14,08	1,00	7,74	6,20	38,08	0,42	0,25	0,15	1,89
Prades	4225,37	75,96	3,08	14,33	0,58	8,28	6,03	26,81	0,74	0,09	0,10	3,93
La Riba	4997,64	92,60	5,45	36,18	1,00	28,18	65,61	44,81	0,99	0,14	0,21	6,89
Rojalons	5070,06	90,76	5,81	24,65	2,67	15,47	11,40	37,84	1,10	0,13	0,23	5,08
Rojals	5406,70	94,44	4,45	27,42	0,82	15,15	7,80	30,45	0,81	0,16		6,08
Siurana	2641,72	52,52	1,93	1,24	0,29	1,27	4,43	19,99	0,53	0,07		3,18
Vilanova de Prades	4222,29	75,10	3,33	132,29	2,25	69,77	8,75	29,81	0,65	0,08		3,16
Estadístiques												
Mitjana	3696,89	74,75	3,16	29,59	0,91	16,40	8,04	30,23	0,72	0,13	0,22	3,74
Mediana	3148,40	62,32	3,02	19,63	0,72	11,15	7,38	29,82	0,66	0,11	0,18	3,25
Minim	1424,29	29,34	1,19	0,32	0,16	0,78	3,69	17,06	0,33	0,05	0,04	1,53
Maxim	7795,47	205,82	8,66	217,16	3,55	113,67	23,59	54,01	2,45	0,40	0,52	10,06
Desviació estàndard	1651,04	40,48	1,57	39,11	0,62	20,93	3,35	8,50	0,39	0,07	0,14	1,89
Coefficient de variança (%)	45	54	50	132	69	128	42	28	53	54	64	51

Taula amb els valors obtinguts en els punts de mostreig de la zona estudiada, les mitjanes, valors mínims, valors màxims, medianes, desviacions estàndard i coeficients de variància de totes les concentracions obtingudes amb *Xanthoria parietina* en µg/g de pes sec. Les caselles en blanc de la columna del metall antimoni són degudes a casos en què hi va haver problemes de detecció.

<i>HYPNUM CUPRESSIFORME</i>												
Punts de mostreig	Alumini	Titani	Vanadi	Crom	Cobalt	Niquel	Courea	Zinc	Arsènic	Cadmi	Antimoni	Plom
Alcover	1776,32	26,20	3,12	23,96	1,13	35,46	7,50	35,93	0,31	0,12	0,47	2,14
Alforja	6594,37	328,79	5,68	9,57	0,84	6,43	7,40	32,11	0,49	0,07	0,36	3,55
La Febró	4881,08	56,93	3,42	10,11	0,54	8,98	5,63	21,50	0,36	0,09	0,43	3,12
Mas Gomis	2147,01	30,63	3,55	9,40	0,37	6,67	7,43	37,78	0,27	0,20	0,54	2,64
Montblanc	959,82	11,09	1,39	12,92	0,16	6,20	5,03	19,64	0,16	0,12	0,43	1,23
Montral	3357,40	40,84	3,37	5,95	0,40	5,48	6,37	28,97	0,35	0,07	0,59	2,53
La Pena	8860,61	243,68	6,34	20,30	1,15	13,40	8,60	48,49	1,31	0,43	0,47	8,92
El Pinetell	2781,75	29,99	2,48	28,30	0,44	10,90	6,24	31,35	0,49	0,10	0,47	2,04
Poblet	1750,14	24,77	1,78	2,84	0,46	3,47	10,00	27,33	0,03	0,12	0,32	1,87
Perrol	3099,67	48,45	3,02	34,27	0,64	13,42	5,39	28,11	0,32	0,11	0,57	3,52
Prades	6354,66	69,94	3,97	11,85	0,62	8,03	7,36	29,43	0,62	0,14	0,35	2,57
La Riba	2175,57	31,15	3,28	11,72	0,46	7,70	16,01	48,38	0,52	0,23	0,64	2,72
Rojalons	2052,46	25,04	1,79	6,89	0,25	3,63	4,37	18,67	0,24	0,05	0,28	1,24
Rojals	2787,05	30,51	2,41	12,80	0,36	7,00	6,55	29,89	0,31	0,12	0,51	1,92
Siurana	1438,50	22,16	1,43	24,87	0,54	13,06	3,76	14,94	0,20	0,08	0,37	1,37
Vilanova de Prades	2371,55	30,41	1,79	21,57	0,50	12,51	4,21	20,19	0,36	0,05	0,39	1,99
Estadístiques												
Mitjana	3408,45	68,67	3,07	15,06	0,52	8,42	6,66	28,81	0,41	0,13	0,43	2,73
Mediana	2585,37	38,30	2,67	12,14	0,46	7,53	6,22	28,65	0,38	0,11	0,40	2,38
Minim	714,79	3,02	0,81	2,05	0,02	1,81	2,10	5,34	0,03	0,04	0,10	0,60
Maxim	12584,95	647,24	9,22	52,57	1,87	27,05	16,01	54,31	1,96	0,61	1,14	12,20
Desviació estàndard	808,92	40,46	1,75	11,94	0,34	6,12	2,55	10,18	0,35	0,10	0,03	2,04
Coefficient de variància (%)	24	59	57	79	66	73	38	35	85	79	6	75

Taula amb els valors obtinguts en els punts de mostreig de la zona estudiada, les mitjanes, les medianes, els valors mínims, els valors màxims, desviacions estàndard i coeficients de variància de totes les concentracions obtingudes amb *Hypnum cupressiforme* en µg/g de pes sec (ppm)